

1/4/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

IM- *Image available*

AA- 1990-291745/199039|

DX- <RELATED> 1994-287171|

XR- <XRAM> C90-125877|

XR- <XRPX> N90-224607|

TI- **Aromatic dimethyldiyne cpds. for electro-luminescence - prepd. by
reacting arylene gp.-contg. phosphorus cpd. with ketone|**

PA- IDEMITSU KOSAN CO LTD (IDEK)|

AU- <INVENTORS> HIGASHI H; HOSOKAWA C; TOKAILIN H|

NC- 011|

NP- 009|

PN- EP 388768 A 19900926 EP 90104771 A 19900314 199039 B|

PN- JP 2247278 A 19901003 JP 8968387 A 19890320 199046

PN- JP 3231970 A 19911015 JP 90242669 A 19900914 199147

PN- US 5130603 A 19920714 US 90490337 A 19900308 199231

PN- EP 388768 B1 19950809 EP 90104771 A 19900314 199536

PN- DE 69021416 E 19950914 DE 621416 A 19900314 199542

<AN> EP 90104771 A 19900314

PN- JP 95119407 B2 19951220 JP 8968387 A 19890320 199604

PN- **JP 2554771** B2 19961113 JP 90242669 A 19900914 199650

PN- US 6093864 A 20000725 US 90490337 A 19900308 200038

<AN> US 92868726 A 19920414

<AN> US 9387134 A 19930702|

AN- <LOCAL> EP 90104771 A 19900314; JP 8968387 A 19890320; JP 90242669 A
19900914; US 90490337 A 19900308; EP 90104771 A 19900314; DE 621416 A
19900314; EP 90104771 A 19900314; JP 8968387 A 19890320; JP 90242669 A
19900914; US 90490337 A 19900308; US 92868726 A 19920414; US 9387134 A
19930702|

AN- <PR> JP 89338134 A 19891228; JP 8968387 A 19890320; JP 90242669 A
19900914|

CT- A3...9145; NoSR.Pub; US 4196229; US 4282354|

FD- EP 388768 A

<DS> (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL SE

FD- EP 388768 B1 H05B-033/14

<DS> (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL SE

FD- DE 69021416 E H05B-033/14 Based on patent EP 388768

FD- JP 95119407 B2 C09K-011/06 Based on patent JP 2247278

FD- JP 2554771 B2 C09B-023/00 Previous Publ. patent JP 3231970

FD- US 6093864 A C07C-043/20 Div ex application US 90490337

Cont of application US 92868726

Div ex patent US 5130603|

LA- US 5130603(35); EP 388768(E<PG> 42); JP 95119407(14); JP 2554771(29)|

DS- <REGIONAL> BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; NL; SE|

AB- <BASIC> EP 388768 A

An electroluminescence EL device is claimed with a light emitting cpd. of formula (I), where R1 and R2 = alkyl, opt. substd. cyclohexyl, alkoxy, cyano or opt. substd. aryl gp., R3, R4 = opt. substd. heterocyclic gp. or aryl gp., Ar = opt. substd. arylene gp., R1+R2+R3+R4 may combine to form opt. substd. satd. or unsatd. ring structure.

New aromatic dimethylidyne cpds. of formula (II) are claimed, where X and Y are the same or different and = 1-4C alkyl, phenyl, substd. phenyl, cyclohexyl, substd. cyclohexyl, naphthyl, substd. naphthyl, pyridyl, substd. pyridyl. Substituent = 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy, or phenyl and may be substd. by a plurality of gps. Ar' = (III) or (IV).

ADVANTAGE - The EL devices using formula (I) cpds. are highly stable and efficient and provide luminance of 1,000 cd/m2 or more in blue light region.

Dwg.0/0|

AB- <EP> EP 388768 B

An electroluminescence device which comprises a pair of electrodes and a light-emitting layer sandwiched therebetween and comprises as a light-emitting material, a compound represented by the general formula: (I), wherein R1 and R2 are each an alkyl group, a substituted or unsubstituted cyclohexyl group, an alkoxy group, a cyano group, or a substituted or unsubstituted aryl group, R3 and R4 are each a substituted or unsubstituted heterocyclic group, or an aryl group, Ar is a substituted or unsubstituted arylene group, and R1 and R3 and R2 and R4 may combine together to form a substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated ring structure or a compound represented by the formula (II).

Dwg.0/0|

AB- <US> US 5130603 A

An electroluminescence device comprises a light emitting material placed between a part of electrodes, of formula (I). In (I) R1 and R3 are each an alkyl gp., an unsubstd. cyclohexyl gp. opt. substd. by alkyl, alkoxy or phenyl gp.; alkoxy gp., cyano gp., unsubstd. aryl gp., aryl gp. substd. with alkyl gp., alkoxy gp., acyl gp., acyloxy gp., etc. The substituents together may form a 5 or 6-membered ring. R3 and R4 are each an unsubstd. heterocyclic gp., a heteorcyclic gp., etc. R1 and R3, and R2 and R4 may combine to form an (un)satd. ring. structure. USE - Electroluminescence devices using the above cpds. are used as light emitting material providing EL light transmission of high luminance in region of bluish purple to green.

(Dwg.0/0)|

DE- <TITLE TERMS> AROMATIC; DI; COMPOUND; ELECTRO; LUMINESCENT; PREPARATION ; REACT; ARYLENE; GROUP; CONTAIN; PHOSPHORUS; COMPOUND; KETONE|

DC- E13; E14; L03; U14|

IC- <MAIN> C07C-043/20; C09B-023/00; C09K-011/06; H01J-001/63; H05B-033/14|

IC- <ADDITIONAL> C07C-001/34|

MC- <CPI> E24-A03; L03-C04|

MC- <EPI> U14-J|

FS- CPI; EPI||

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2554771号

(45) 発行日 平成 8 年 (1996) 11 月 13 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 8 月 22 日

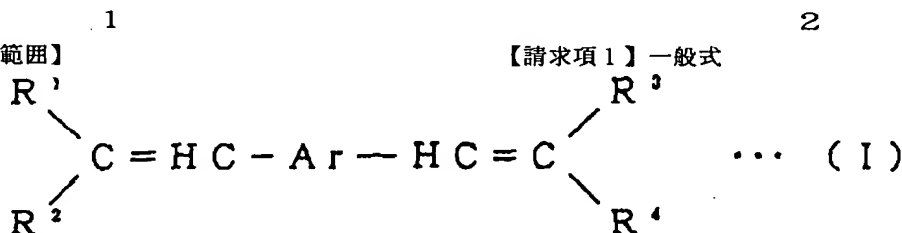
(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 23/00			C 0 9 B 23/00	E
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z

請求項の数 2 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願平2-242669	(73) 特許権者	999999999 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成2年(1990)9月14日	(72) 発明者	東 久洋 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出 光興産株式会社内
(65) 公開番号	特開平3-231970	(72) 発明者	東海林 弘 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出 光興産株式会社内
(43) 公開日	平成3年(1991)10月15日	(72) 発明者	細川 地潮 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出 光興産株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平1-338134	(74) 代理人	弁理士 大谷 保
(32) 優先日	平1(1989)12月28日	審査官	西川 和子
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(56) 参考文献	特開 昭63-269158 (J P, A) 特開 平1-284858 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 芳香族ジメチリデン化合物

(57) 【特許請求の範囲】



【式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、 p -アルキル置換フェニル基、 p -フェニル置換フェニル基、 p -メトキシ置換フェニル基、 p -フェノキシ置換フェニル基、 p -ハロゲン置換フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ピリジル基あるいはシクロヘキシル基を示す。また $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同一でも、また互いに異なっているもよい。Arは2,5-ジアルキル置換フェニレン基、ビフェニレン基、3,3'-ジアルキル置換ビフェニレン基、ナフチレン基あるいはアントラセンジイル基を表わす。】

【請求項1】一般式

で表わされる芳香族ジメチリデン化合物。

【請求項2】前記一般式 (I) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ がそれぞれメチル基、フェニル基、 p -アルキル置換フェニル基、 p -フェニル置換フェニル基、 p -メトキシ置換フェニル基、 p -フェノキシ置換フェニル基、 p -ブromo置換フェニル基、シクロヘキシル基あるいはピリジル基であり、Arが2,5-ジメチル置換フェニル基、ナフチレン基、ビフェニレン基、3,3'-ジメチル置換ビフェニレン基あるいはアントラセンジイル基である請求項1の芳香族ジメ

チリディン化合物。

〔発明の詳細な説明〕

〔産業上の利用分野〕

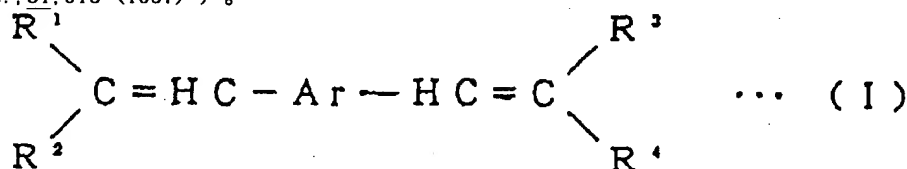
本発明は芳香族ジメチリディン化合物及びその製造方法に関し、詳しくはエレクトロルミネッセンス (EL) 素子の発光材料などに有用な新規な芳香族ジメチリディン化合物及びその効率のよい製造方法に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

有機化合物の高い蛍光効率に着目し、有機化合物のEL性能を利用した素子の研究は古くから行われている。例えば、W. Helfrich, Dresner, Williamsらはアントラセン結晶を用い、青色発光を得ている (J. Chem. Phys., 44, 2902 (1966))。また、VincettやBarlowらは、縮合多環芳香族化合物を真空蒸着法により発光素子の製作を行っている (Thin Solid Films, 99, 171 (1982))。

しかしいずれも発光輝度、発光効率は低いものしか得られていない。

最近、テトラフェニルブタジエンを発光材料に用いて100cd/m²の青色発光を得たことが報告されている (特開昭59-194393号公報)。さらに、正孔伝導性のジアミン化合物と発光材料としての蛍光性アルミニウムキレート錯体を積層することにより、輝度1000cd/m²以上の緑色発光有機薄膜EL素子を開発したことが報告されている (Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987))。



〔式中、R¹~R⁴は炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、p-アルキル置換フェニル基、p-フェニル置換フェニル基、p-メトキシ置換フェニル基、p-フェノキシ置換フェニル基、p-ハロゲン置換フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ピリジル基あるいはシクロヘキシル基を示す。またR¹~R⁴は同一でも、また互いに異なってもよい。Arは2,5-ジアルキル置換フェニレン基、ビフェニレン基、3,3'-ジアルキル置換ビフェニレン基、ナフチレン基あるいはアントラセンジイル基を表わす。〕で表わされる芳香族ジメチリディン化合物を提供するものであり、好ましくは、上記式 (I) 中、R¹~R⁴がそれぞれメチル基、フェニル基、p-アルキル置換フェニル基、p-フェニル置換フェニル基、p-メトキシ置換フェニル基、p-フェノキシ置換フェニル基、p-プロモ置換フェニル基、シクロヘキシル基あるいはピリジル基であり、Arが2,5-ジメチル置換フェニル基、ナフチレン基、ビフェニレン基、3,3'-ジメチル置換ビフェニレン基あるいはアントラセンジイル基である芳香族ジメチリディン化合物を提供するものである。

ここで、一般式 (I) 中のR¹~R⁴は、前述の如く同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1~6のアルキル

また、レーザー色素として有名なジスチリルベンゼン系化合物は、青~青緑の領域で高い蛍光性を有し、これを発光材料として単層で80cd/m²程度のEL発光を得られたことが報告されている (欧州特許0319881)。

しかしながら、輝度1000cd/m²以上の高輝度で高効率な発光材料は、緑色以外 (特に青色系統) ではまだ得られていないのが現状である。

また、ジスチリル化合物を含有することを特徴とする感光体について、特開昭63-269158号公報に示されているが、ここに示される化合物は、中心部位が無置換のフェニル基であり、これを発光材料としてEL素子を作成すると、結晶化が進行し、薄膜性が劣ることが明らかである。

そこで本発明者らは、青紫~緑にわたる領域 (特に青色) で輝度1000cd/m²以上の高輝度のEL発光が得られる化合物を開発すべく鋭意研究を重ねた。

〔課題を解決するための手段〕

その結果、特定の置換基を有する新規な芳香族ジメチリディン化合物が、上記目的にかなうものであることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

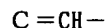
すなわち本発明は、
一般式

基 (メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基)、炭素数7~8のアラルキル基 (ベンジル基、フェネチル基等)、フェニル基、アルコキシ基、シクロヘキシル基、ビフェニル基、ナフチル基又は複素環式基 (ピリジル基、カルbazolil基、キノリル基等) を示す。また、R¹~R⁴は、これらに置換基の結合をしたものでよい。即ち、さらにR¹~R⁴は、それぞれ置換基含有フェニル基、置換基含有アラルキル基、置換基含有シクロヘキシル基、置換基含有ビフェニル基、置換基含有ナフチル基あるいは置換基含有複素環式基を示す。ここで、置換基はアルキル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基、フェニル基及びニトロ基、水酸基、ハロゲンであり、複数置換されていてもよい。したがって、置換基含有アラルキル基は、アルキル基置換アラルキル基 (メチルベンジル基、メチルフェネチル基等)、アルコキシ基置換アラルキル基 (メトキシベンジル基、エトキシフェネチル基等)、アリールオキシ基置換アラルキル基 (フェノキシベンジル基、ナフチルオキシフェネチル基等)、フェニル基置換アラルキル基 (フェニル

フェネチル基等) 上記置換基含有フェニル基は、アルキル基置換フェニル基(トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基など)、アルコキシ基置換フェニル基(メトキシフェニル基、エトキシフェニル基など)アリールオキシ基置換フェニル基(フェノキシフェニル基、ナフチルオキシフェニル基等)あるいはフェニル基置換フェニル基(つまり、ビフェニル基)である。また、置換基含有シクロヘキシル基は、アルキル基置換シクロヘキシル基(メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等)、アルコキシ基置換シクロヘキシル基(メトキシシクロヘキシル基、エトキシシクロヘキシル基等)あるいはアリールオキシ基置換シクロヘキシル基(フェノキシシクロヘキシル基、ナフチルオキシシクロヘキシル基)、フェニル基置換シクロヘキシル基(フェニルシクロヘキシル基)である。置換基含有ナフチル基は、アルキル基置換ナフチル基(メチルナフチル基、ジメチルナフチル基等)、アルコキシ基置換ナフチル基(メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等)あるいはアリールオキシ基置換ナフチル基(フェノキシナフチル基、ナフチルオキシナフチル基)、フェニル基置換ナフチル基である。さらに、置換基含有複素環式基の例として例えば、置換基含有ピリジル基は、アルキル基置換ピリジル基(メチルピリジル基、ジメチルピリジル基、エチルピリジル基等)、アルコキシ基置換ピリジル基(メトキシピリジル基、エトキシピリジル基等)あるいはアリールオキシ基置換ピリジル基(フェノキシピリジル基、ナフチルオキシピリジル基)、フェニル基置換ピリジル基である。

$R^1 \sim R^4$ としては、上述したもののうち、それぞれ炭素数1~6のアルキル基、アリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基、シクロヘキシル基が好ましい。これらは置換・無置換のいずれでもよい。

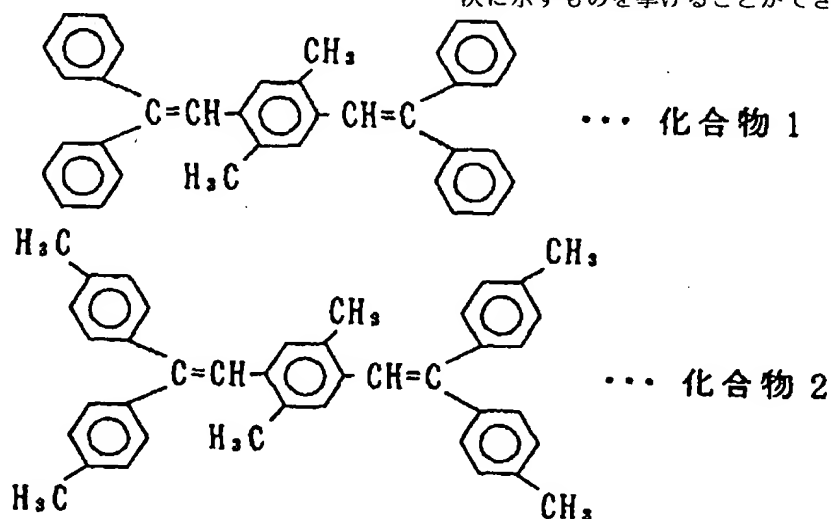
一方、一般式(I)中のArは置換あるいは無置換のフェニレン基、ビフェニレン基、p-テルフェニレン、ナフチレン基、アントラセンジイル基等のアリーレン基であり、単一置換されていても複数置換されていてもよい。又、メチリディン

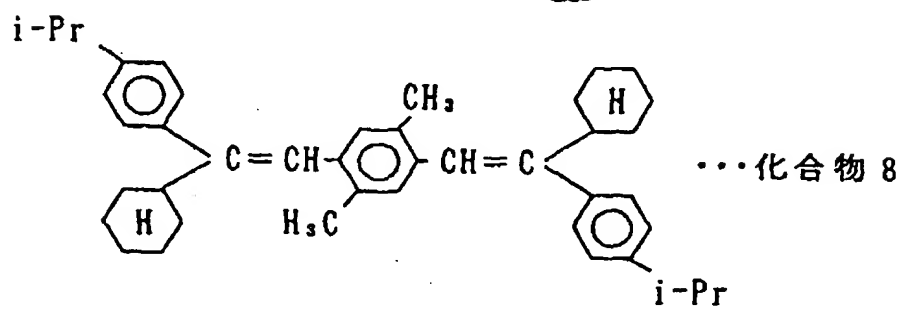
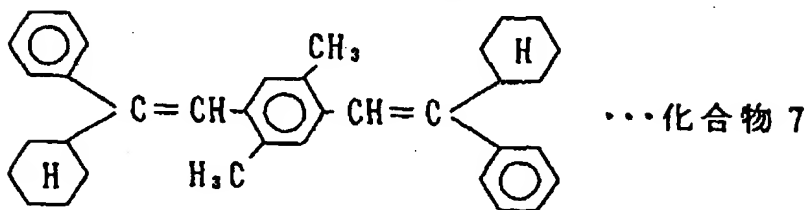
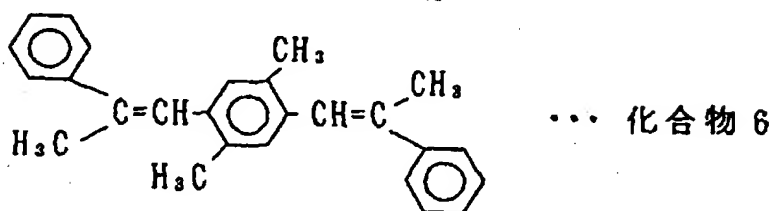
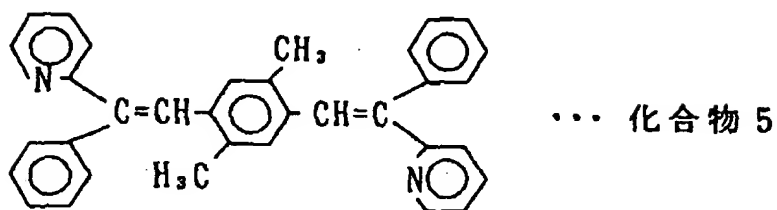
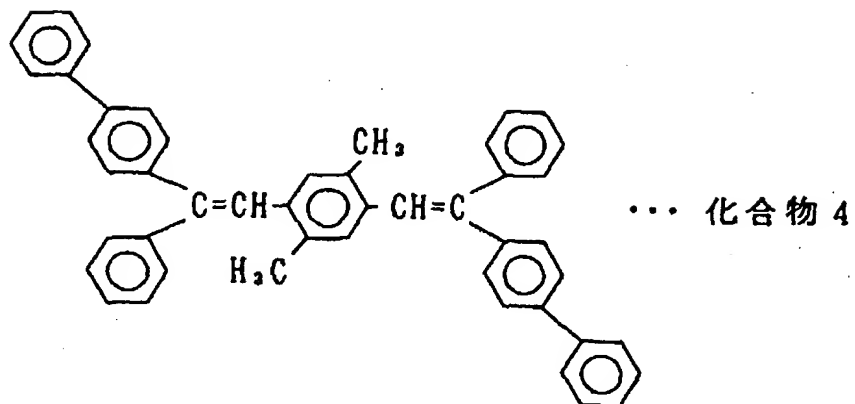
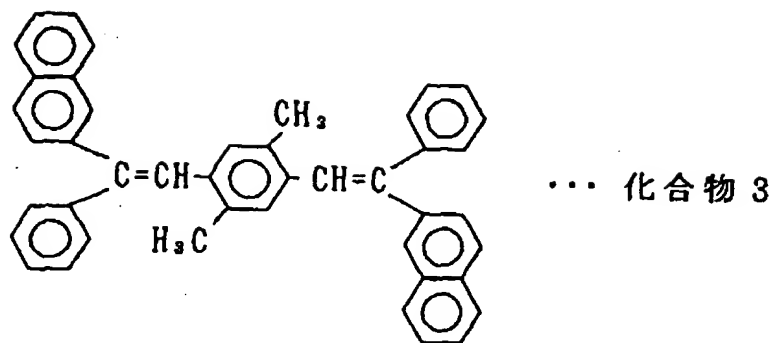


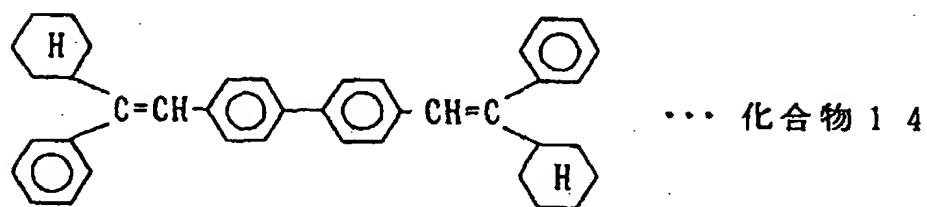
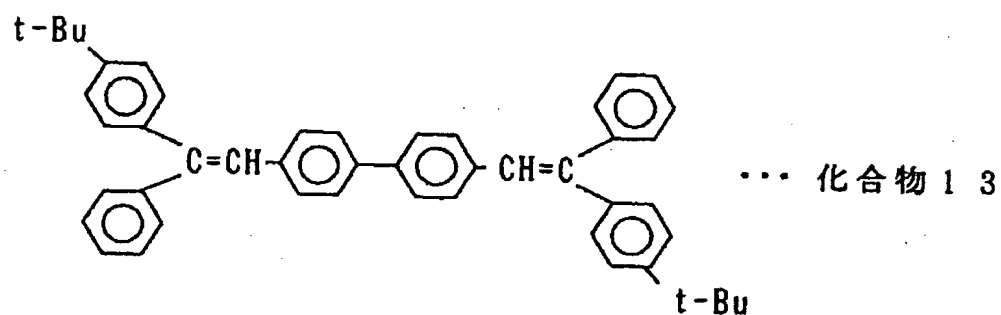
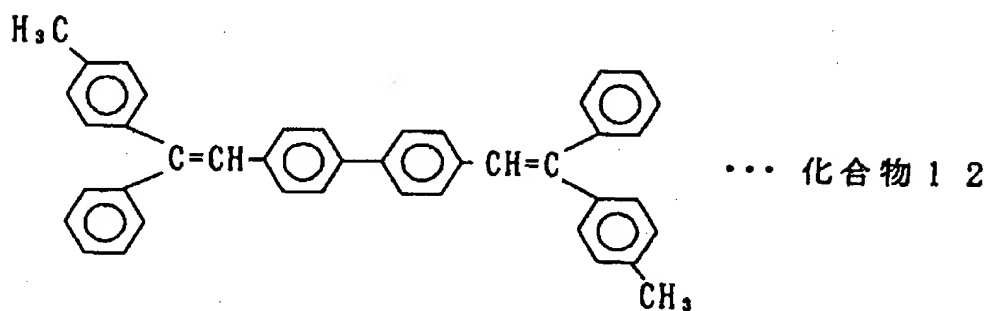
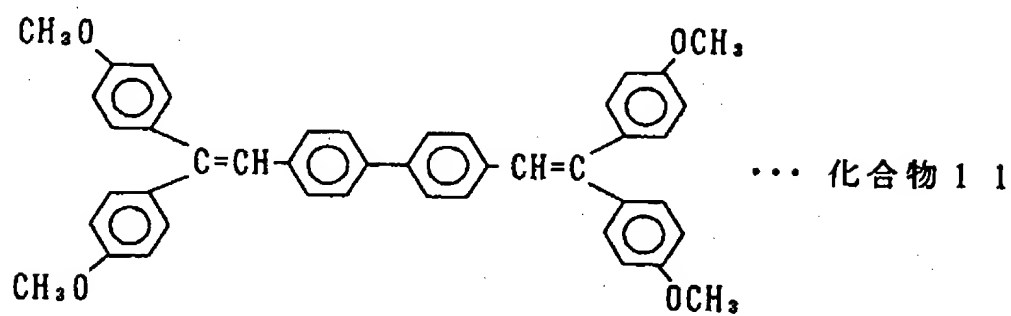
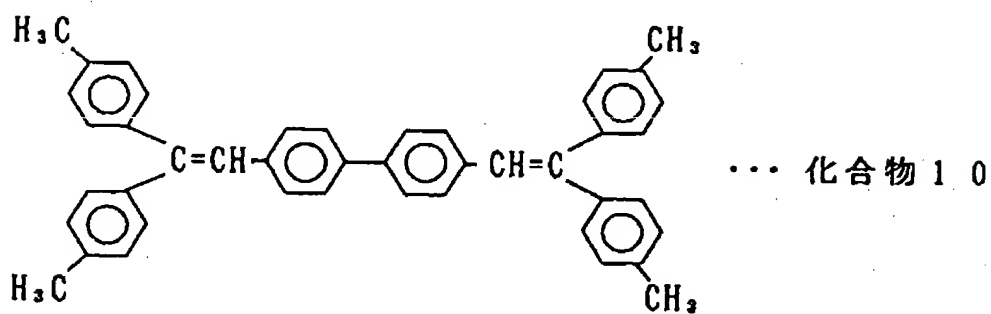
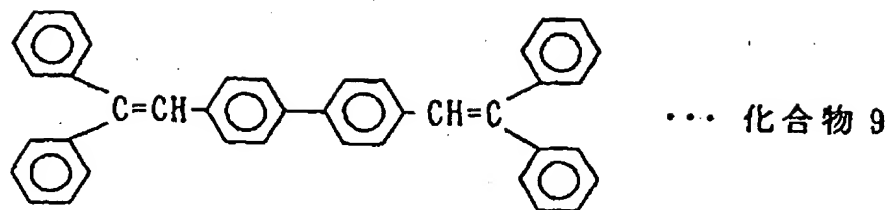
の結合位置はオルト、メタ、パラ等どこでもよい。但し、Arが無置換フェニレンの場合、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数7~8のアラルキル基、置換あるいは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、ピリジル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。置換基はアルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基等)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、i-プロポキシ基、ブチルオキシ基、i-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、t-ペンチルオキシ基)、アリールオキシ基(フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)フェニル基、水酸基、ニトロ基、ハロゲンであり、単一置換でも複数置換されていてもよい。

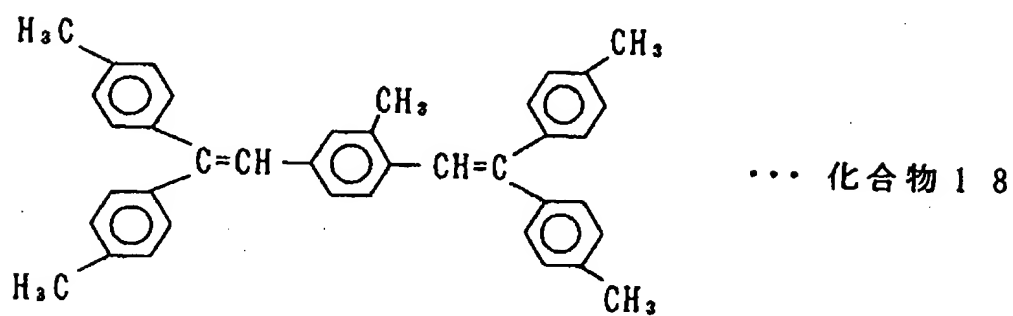
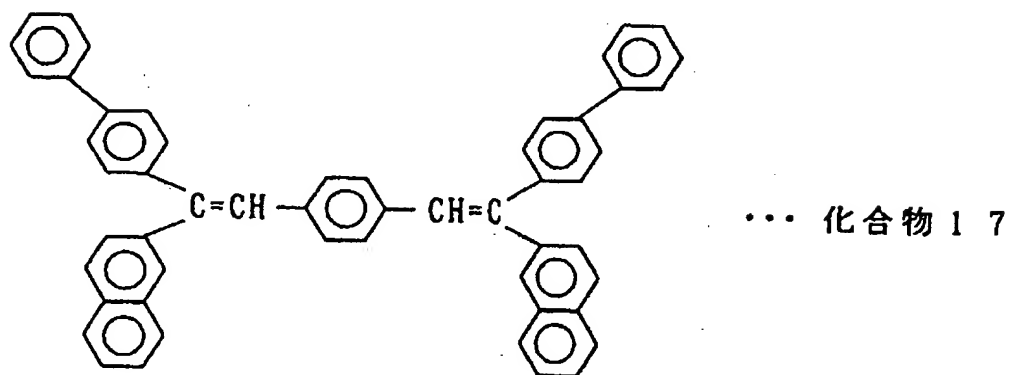
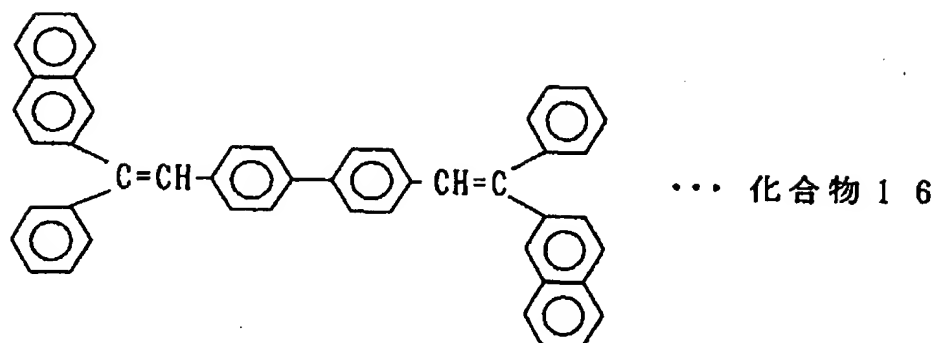
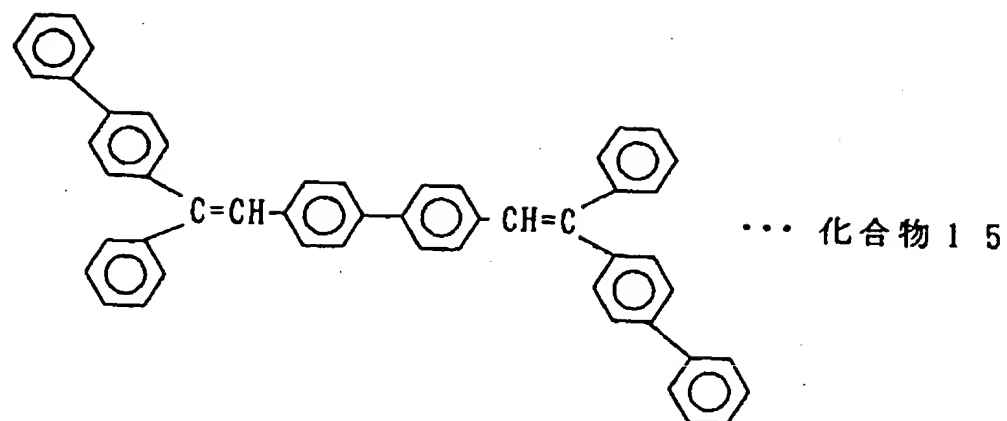
前記式(I)で表わされるジメチリディン芳香族化合物は、1分子中に2つのメチリディン($C=CH-$)単位を有し、このメチリディン単位の幾何異性によって、4通りの組合わせすなわち、シス-シス、トランス-シス、シス-トランス及びトランス-トランスの組合わせがあるが、本発明のジメチリディン芳香族化合物は、それらのいずれのものであってもよいし、幾何異性体の混合したものでよい。特に好ましくは、全てトランス体のものである。

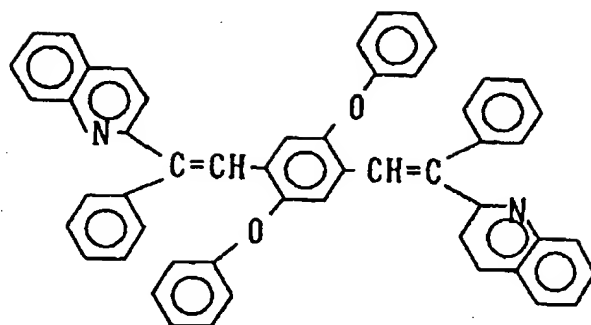
一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、次に示すものを挙げることができる。



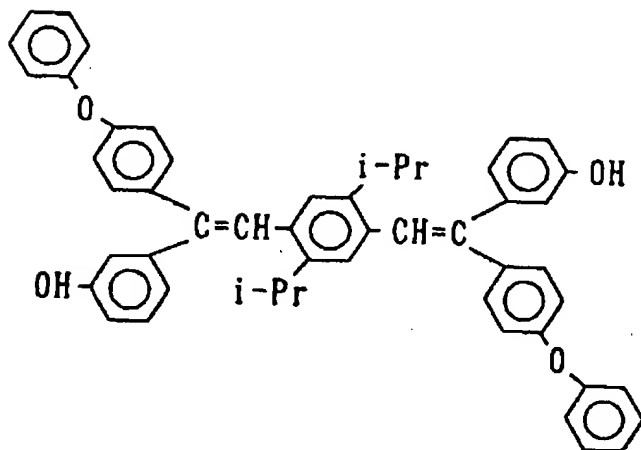




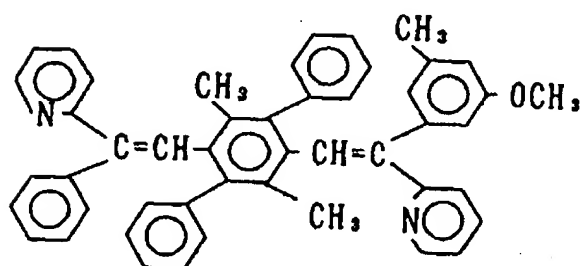




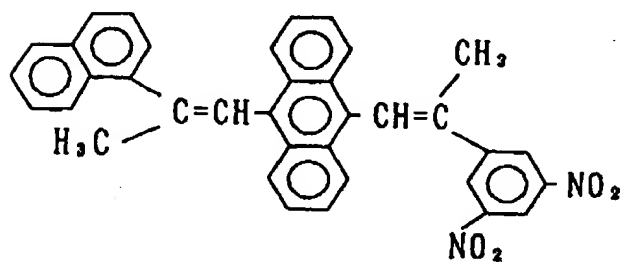
... 化合物 19



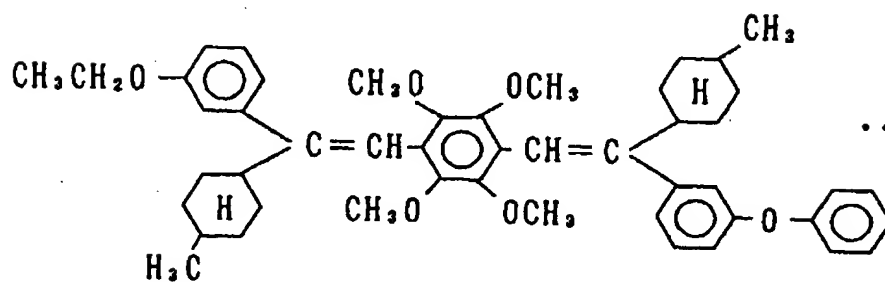
... 化合物 20



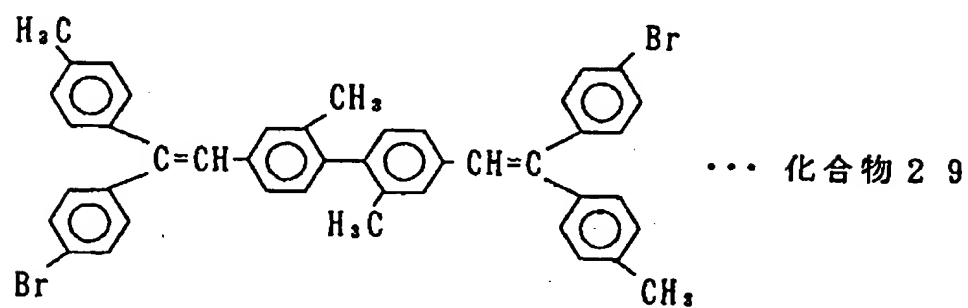
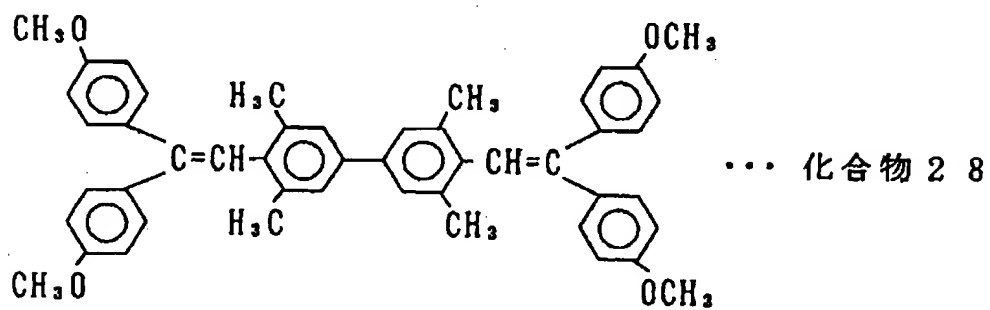
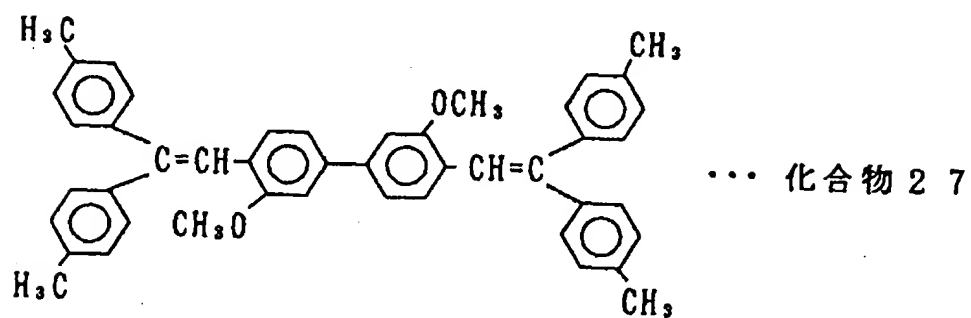
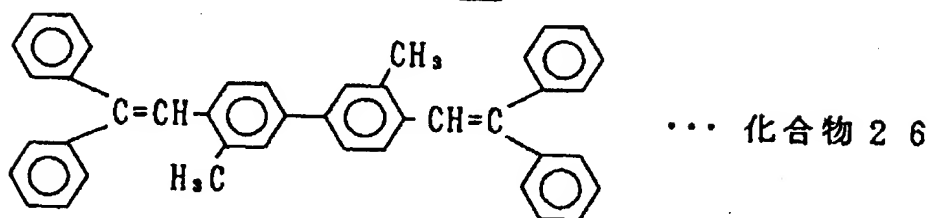
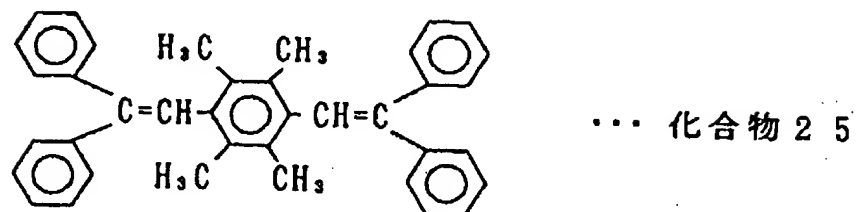
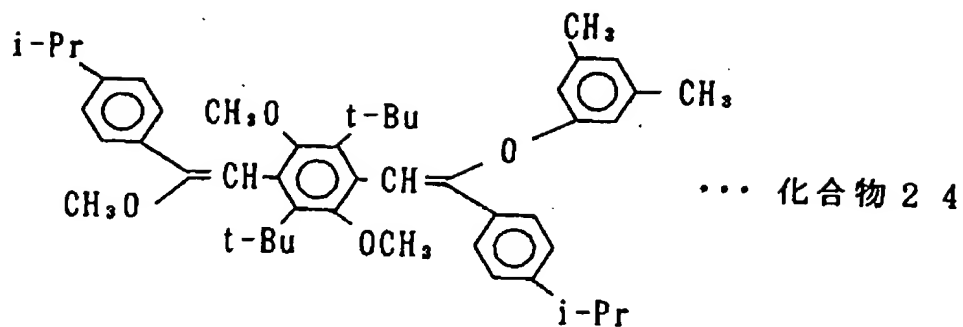
... 化合物 21

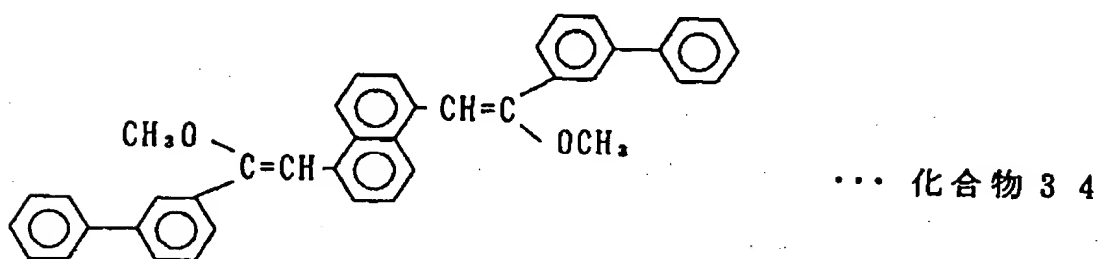
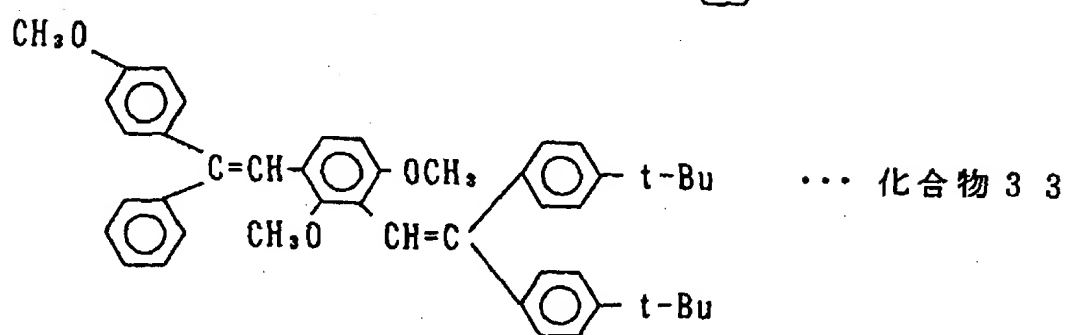
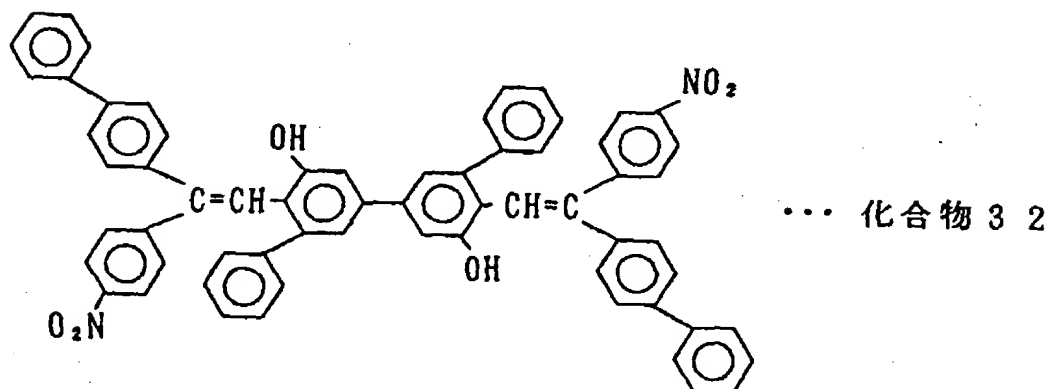
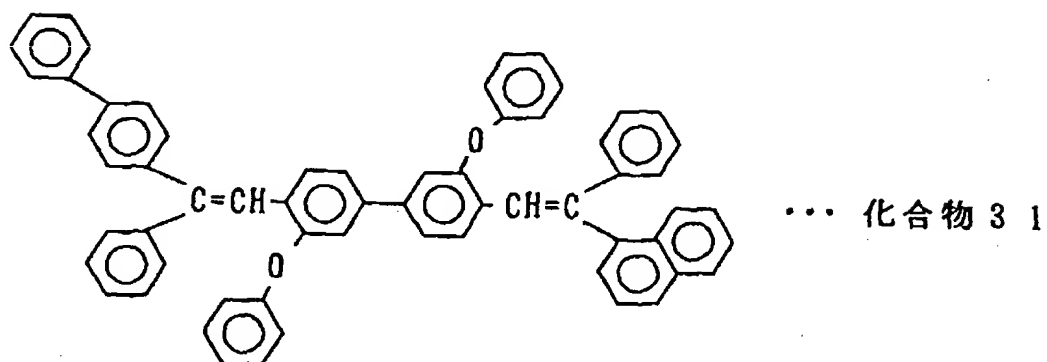
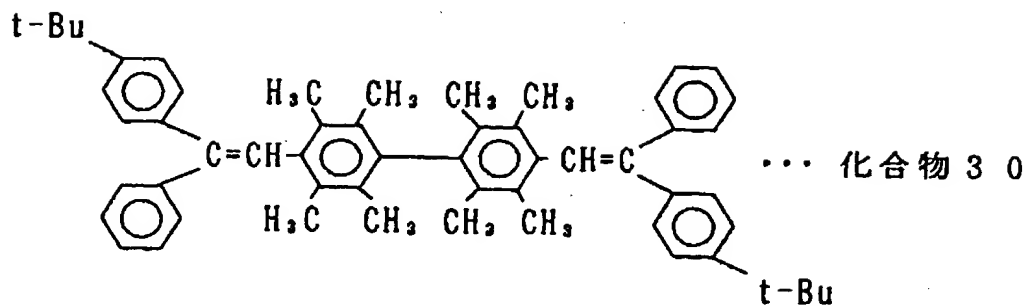


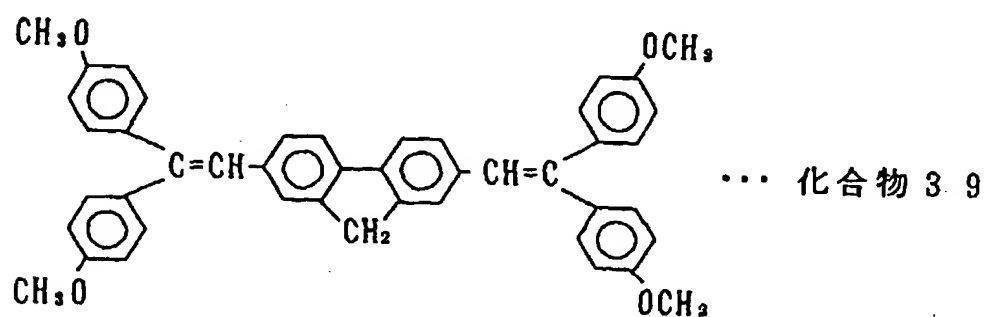
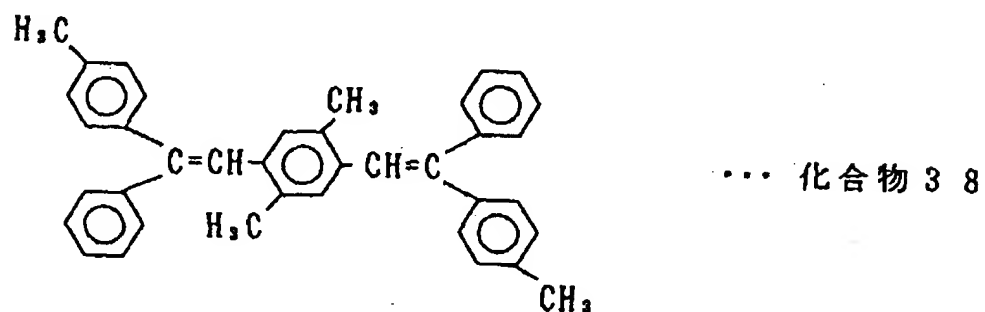
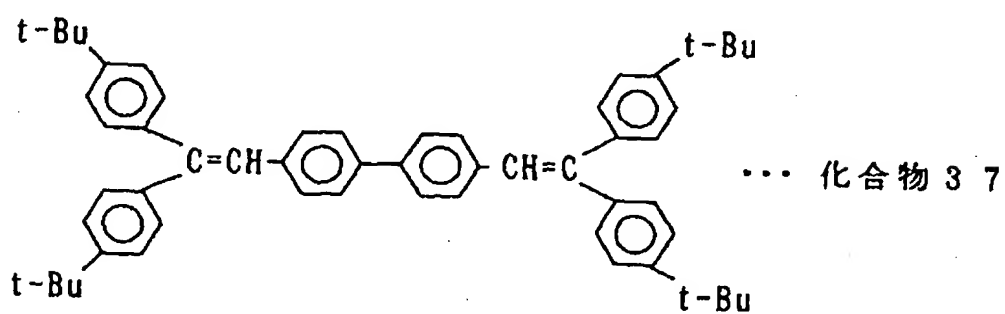
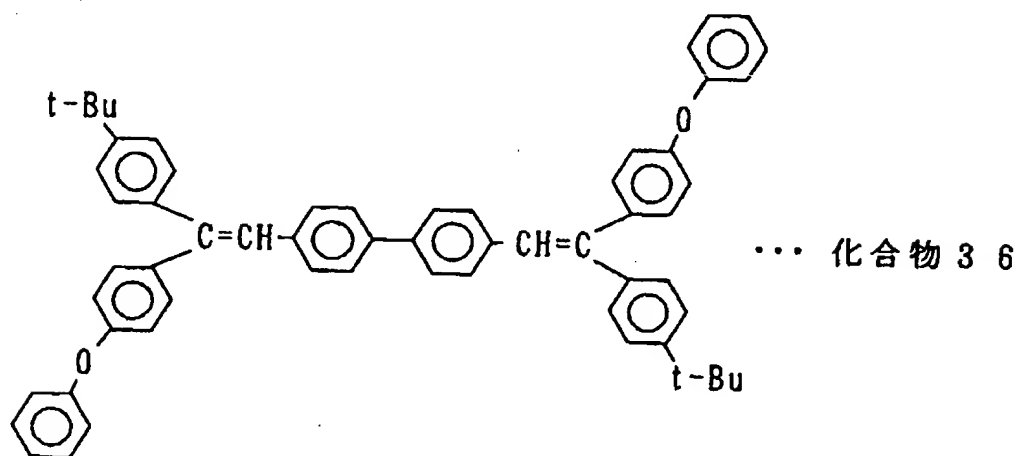
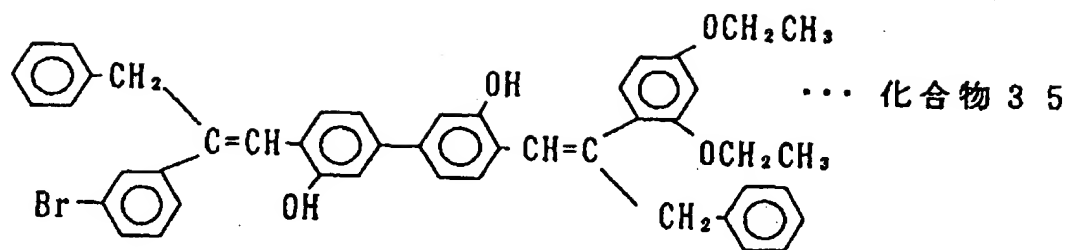
... 化合物 22

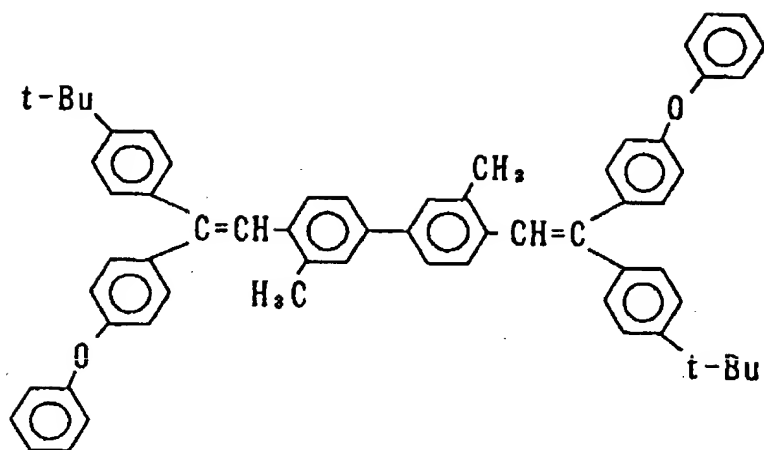


... 化合物 23

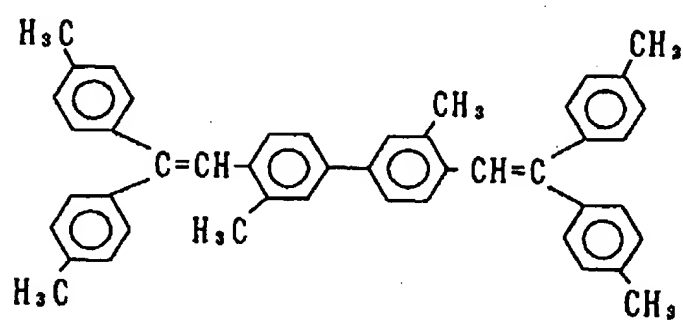




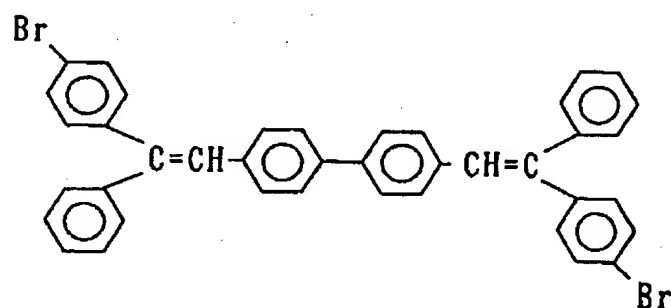




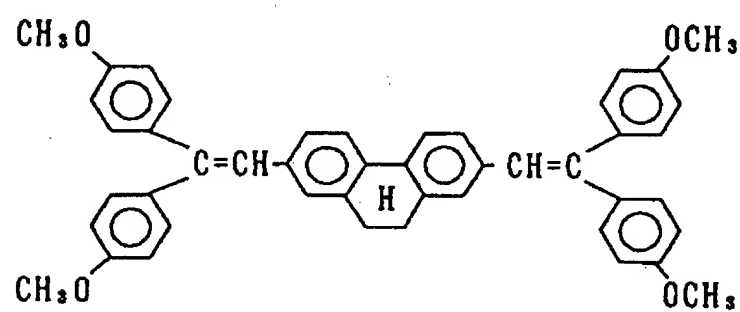
... 化合物 4 0



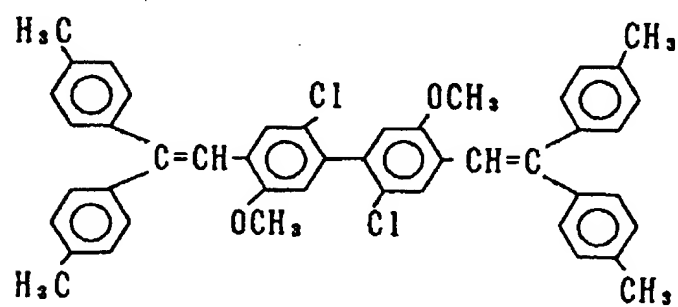
... 化合物 4 1



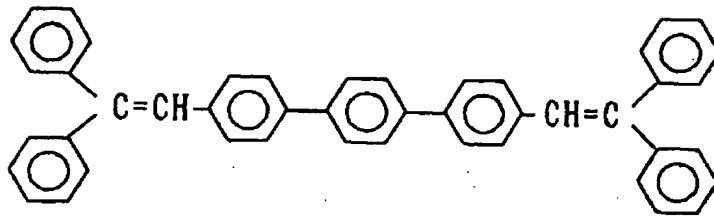
... 化合物 4 2



... 化合物 4 3



... 化合物 4 4



・・・化合物 4 5

このようにして得られる本発明の芳香族ジメチリデン化合物は、低電圧で高輝度の発光が可能なEL素子として有効に利用できるものである。この本発明の芳香族ジメチリデン化合物は、EL素子の発光層として不可欠な電子注入機能、電子輸送機能及び発光機能を兼備し、しかも耐熱性、薄膜性にすぐれている。さらに、この芳香族ジメチリデン化合物は、蒸着温度まで加熱しても、分解や変質することなく、均一な微結晶粒からなる緻密な膜が形成できる上、ピンホールが生成しないという長所がある。

すでに述べたように、本発明の前記一般式 (I) で表わされる化合物は、EL素子における発光層として有効である。この発光層は、例えば蒸着法、スピコート法、キャスト法などの公知の方法によって、一般式 (I) の化合物を薄膜化してことにより形成することができるが、特に分子堆積膜とすることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことであり、例えば蒸着膜などを示すが、通常この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜 (分子累積膜) とは区別することができる。また、該発光層は、特開昭59-194393号公報などに開示されているように、樹脂などの結着剤と該化合物とを、溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピコート法などにより薄膜化し、形成することができる。

このようにして形成された発光層の薄膜については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常5nmないし5 μ mの範囲で選定される。

このEL素子における発光層は、(1) 電界印加時に、陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2) 注入した電荷 (電子と正孔) を電界の力で移動させる輸送機能、(3) 電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。

なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさに違いがあってもよいし、正孔と電子の移動度で表わされる輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

この発光層に用いる前記一般式 (I) で表わされる化合物は、一般にイオン化エネルギーが6.0eV程度より小さいので、適当な陽極金属又は陽極化合物を選べば、比較的

より大きいので、適当な陰極金属又は陰極化合物を選べば、比較的電子を注入しやすい上、電子、正孔の輸送能力も優れている。さらに固体状態の蛍光性が強いので、該化合物やその会合体又は結晶などの電子と正孔の再結晶時に形成された励起状態を光に変換する能力が大きい。

本発明の化合物を用いたEL素子の構成は、各種の態様があるが、基本的には、一対の電極 (陽極と陰極) 間に、前記発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて、正孔注入層や電子注入層を介在させればよい。具体的には (1) 陽極/発光層/陰極、(2) 陽極/正孔注入層/発光層/陰極、(3) 陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極などの構成を挙げることができる。該正孔注入層や電子注入層は、必ずしも必要ではないが、これらの層があると発光性能が一段と向上する。

また、前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板については特に制限はなく、従来EL素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、石英などから成るものを用いることができる。

このEL素子における陽極としては、仕事関数の大きい (4eV以上) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω /mm以下が好ましい。

さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nmないし1 μ m、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

一方、陰極としては、仕事関数の小さい (4eV以下) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/AlO₂、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω /mm以下が好ましく、膜厚は通常10nmないし1 μ m、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、このEL素子において

は、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが、発光を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合である。

本発明の化合物を用いるEL素子の構成は、前記したように、各種の態様があり、前記(2)又は(3)の構成のEL素子における正孔注入層(正孔注入輸送層)は、正孔伝達化合物からなる層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積され発光効率が向上するなど、発光性能の優れた素子となる。

前記正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ の正孔移動度をもつものが好適である。

このような正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導電材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

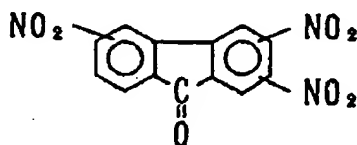
該電荷輸送材としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許第3,112,197号明細書などに記載のもの)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書などに記載のもの)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報などに記載のもの)、ポリアリアルカン誘導体(米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報などに記載のもの)ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報などに記載のもの)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報などに記載のもの)、アリアルアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132

号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書などに記載のもの)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書などに記載のもの)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報などに記載のもの)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報などに記載のもの)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報などに記載されているもの)、スチルベル誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報などに記載のもの)などを挙げることができる。

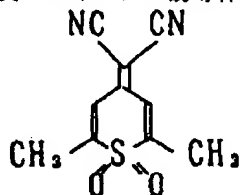
これらの化合物を正孔伝達化合物として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物(特開昭63-295695号公報などに記載のもの)及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報などに記載のもの)、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

該ポリフィリン化合物の代表例としては、ポリフィリン(I):1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポリフィリン銅(II):1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポリフィリン亜鉛(III):5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポリフィリン;シリコンフタロシアニンオキシド;アルミニウムフタロシアニクロリド;フタロシアニン(無金属);ジリチウムフタロシアニン;銅テトラメチルフタロシアニン;銅フタロシアニン;クロムフタロシアニン;亜鉛フタロシアニン;鉛フタロシアニン;チタニウムフタロシアニンオキシド;マグネシウムフタロシアニン;銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。また該芳香族第三級化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル:N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル;2,2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン;1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン:N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル;1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン;ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン;ビス

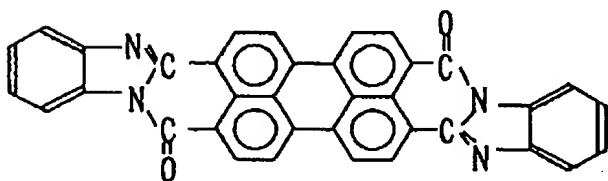
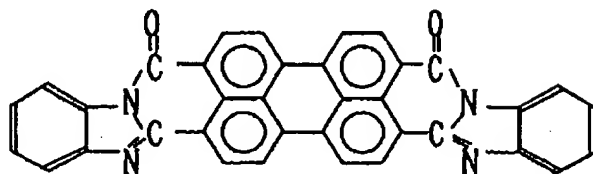
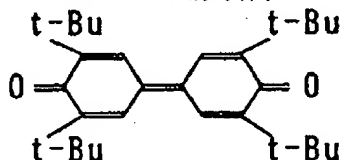
(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) フェニルメタン;
N,N'-ジフェニル-*N,N'*-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル;*N,N,N',N'*-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル;
 4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル;*N,N,N'*-トリ(*p*-トリル)アミン;
 4-(ジ-*p*-トリルアミン)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミン)スチル]スチルベン;
 4-*N,N*-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン;
 3-メトキシ-4'-*N,N*-ジフェニルアミノスチルベン;
N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。



などのニトロ置換フルオレノン誘導体、



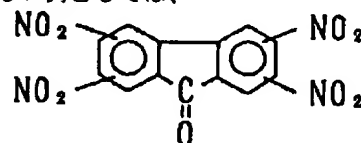
などのチオピランジオキソド誘導体、



などの化合物〔「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (J. Apply. Phys.)」第27巻、第269頁(1988年)などに記載のもの〕や、アントラキノジメタン誘導体(特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同61-225151号公報、同61-233750号公報、同68-104061号公報などに記載のもの)、フレオレニリデンメタン誘導体(特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報などに記載のもの)、アントロン誘導体(特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報な

上記EL素子における該正孔注入層は、これらの正孔伝達化合物一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

一方、前記(3)の構成のEL素子における電子注入層(電子注入輸送層)は、電子伝達化合物からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子伝達化合物について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを



選択して用いることができる。該電子伝達化合物の好ましい例としては、
 などのジフェニルキノリン誘導体〔「ポリマー・プレプリント (Polymer Preprints), ジャパン」第37巻、第3号、第681ページ(1988年)などに記載のもの〕、あ

るいは

どに記載のもの)などを挙げることができる。

次に、本発明の化合物を用いたEL素子を作製する好適な方法の例を、各構成の素子それぞれについて説明する。前記の陽極/発光層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製したのち、この上に発光材料である一般式(1)で表わされる化合物の薄膜を形成させ、発光層を設ける。該発光材料の薄膜化の方法としては、例えばスピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、蒸着法が好ましい。

該発光材料の薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、

その蒸着条件は、使用する発光層に用いる有機化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50~400℃、真空度 10^{-5} ~ 10^{-3} Pa、蒸着温度0.01~50nm/sec、基板温度-50~+300℃、膜厚5nmないし5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。次にこの発光層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは50~200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作製することも可能である。

次に、陽極/正孔注入層/発光層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず、陽極を前記のEL素子の場合と同様にして形成したのち、その上に、正孔伝達化合物からなる薄膜を蒸着法などにより形成し、正孔注入層を設ける。この際の蒸着条件は、前記発光材料の薄膜形成の蒸着条件に準じればよい。次に、この正孔注入層の上に、順次発光層及び陰極を、前記EL素子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のEL素子が得られる。

なお、このEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

さらに、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず、前記のEL素子の作製の場合と同様にして、陽極、正孔注入層、発光層を順次設けたのち、この発光層の上に、電子伝達化合物からなる薄膜を蒸着法などにより形成し、電子注入層を設け、次いでこの上に、陰極を前記EL素子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製してもよい。

このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5~40V程度を印加すると、発光が透明又は半透明の電極側より観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意で

よい。

次に、該EL素子の発光メカニズムについて、陽極/正孔注入層/発光層/陰極の構成の場合を例に挙げて説明する。前記陽極を+、陰極を-の極性として電圧を印加すると、該陽極より正孔注入層内に電界により注入される。この注入された正孔は、該正孔注入層内を発光層との界面に向けて輸送され、この界面から発光機能が発現される領域（例えば発光層）に注入又は輸送される。

10 一方、電子は、陰極から発光層内に電界により注入され、さらに輸送され、正孔のいる領域、すなわち、発光機能が発現される領域で正孔と再結合する（この意味で、前記領域は再結合領域といってもよい）。この再結合が行われると、分子、その会合体又は結晶などの励起状態が形成され、これが光に変換される。なお、再結合領域は、正孔注入層と発光層との界面でもよいし、発光層と陰極との界面でもよく、あるいは両界面より離れた発光層中央部であってもよい。これは使用する化合物の種類、その会合や結晶構造により変わる。

20 【実施例】

次に本発明を実施例及び応用例に基いてさらに詳しく説明する。

実施例1

(1) アリーレン基含有リン化合物の製造

2,5-ビス(クロロメチル)キシレン25gと亜リン酸トリエチル45gを、アルゴン気流下オイルバスで、温度150℃で7時間加熱撹拌を行った。

その後、過剰の亜リン酸トリエチル及び副生した塩化エチルを減圧留去した。一晚放置後、白色結晶50g(定量的)を得た。このものの融点は59.0~60.5℃であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 分析は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

$\delta = 6.9\text{ppm}$ (s; 2H, 中心キシレン環-H)

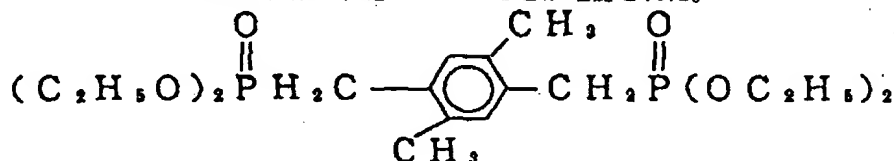
$\delta = 3.9\text{ppm}$ (q; 8H, エトキシ基メチレン- CH_2)

$\delta = 3.1\text{ppm}$ (d; 4H, $J = 20\text{Hz}$ ($^3\text{P}-^1\text{H}$ カップリング) $\text{P}-\text{CH}_2$)

$\delta = 2.2\text{ppm}$ (s; 6H, キシレン環- CH_3)

$\delta = 1.1\text{ppm}$ (t; 12H, エトキシ基メチル- CH_3)

以上の結果から、上述の生成物は、下記式で表わされるアリーレン基含有リン化合物(ホスホネート)であることが確認された。



(2) 芳香族ジメチリジン化合物の製造

上記(1)で得られたホスホネート5.3gと2-ベンゾイルピフェニル5.2gを、テトラヒドロフラン100mlに溶解し、これにn-ブチルリチウムを含有(濃度15%)す

るヘキサン溶液12.3gを加え、アルゴン気流下室温で6時間撹拌した後、一晚放置した。

得られた混合物にメタノール300mlを加え、析出した結晶を濾過した。次いで、濾過生成物を水100mlで3

回、続いてメタノール100mlで3回充分に洗浄し、淡黄色粉末5.5gを得た(収率44%)。このものの融点は187~188℃であった。またこの粉末の¹H-NMR分析は以下の通りである。

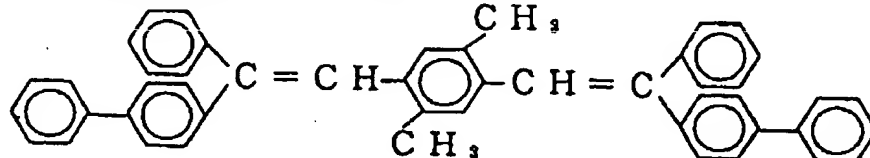
¹H-NMR (CDCl₃)

δ = 7.7~7.0ppm (m:30H, 芳香環)

δ = 6.7ppm (s:2H, メチリデン CH=C-)

δ = 2.0ppm (s:6H, キシレン環-CH₃)

さらに元素分析結果は、組成式C₄₈H₃₈として以下の通



で表わされる2,5-キシレンジメチリデン誘導体であることが確認された。

実施例2~7

実施例1(2)において、2-ベンゾイルピフェニル

りである。なお括弧内は理論値である。

C:93.79% (93.82%)

H:6.06% (6.18%)

N:0.00% (0%)

また、赤外線(IR)吸収スペクトル(KBr錠剤法)

は、以下の通りである。

ν_{C=C} 1520, 1620cm⁻¹

以上のことより、上記生成物である淡黄色粉末は、下

記式

の代わりに、表1に示すケトンを用いた他は、実施例1(2)と同様に操作し、表1に示す2,5-キシレンジメチリデン誘導体を得た。

表

1

	ケ ト ン	芳香族ジメチリジン化合物の構造式	組成式 (分子量)
実施例2			$C_{40}H_{38}$ (518, 74)
実施例3			$C_{44}H_{34}$ (562, 44)
実施例4			$C_{28}H_{26}O_2$ (534, 48)
実施例5			$C_{24}H_{20}N_2$ (464, 34)
実施例6			$C_{26}H_{22}$ (474, 36)
実施例7			$C_{42}H_{34}$ (558, 89)

	融点 (°C)	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS)	性状	赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法)	元素分析値(%) ()内は理論値
実施例 2	242~ 243.5	$\delta = 6.9 \sim 7.1 \text{ ppm (m; 16H, 末端トリル基ベンゼン環-H)}$ $\delta = 6.7 \text{ ppm (s; 2H, 中心キシレン環-H)}$ $\delta = 6.5 \text{ ppm (s; 2H, メチリデン } \text{C}=\text{CH-})$ $\delta = 2.3 \text{ ppm (s; 12H, 末端トリル基-CH}_3\text{)}$ $\delta = 2.0 \text{ ppm (s; 6H, 中心キシレン環-CH}_3\text{)}$	淡黄色粉末	$\nu_{\text{C}=\text{O}} \quad 1510 \text{ cm}^{-1}$ 1620 cm^{-1}	C 92.60(92.62) H 7.23(7.38) N 0.00(0)
実施例 3	199~205	$\delta = 7.0 \sim 7.8 \text{ ppm (m; 24H, 芳香環)}$ $\delta = 7.0 \text{ ppm (s; 2H, 中心キシレン環-H)}$ $\delta = 6.6 \text{ ppm (s; 2H, メチリデン } \text{C}=\text{CH-})$ $\delta = 2.0 \text{ ppm (s; 6H, 中心キシレン環-CH}_3\text{)}$	淡黄色粉末	$\nu_{\text{C}=\text{O}} \quad 1510 \text{ cm}^{-1}$ 1620 cm^{-1}	C 93.87(93.95) H 5.82(6.05) N 0.00(0)
実施例 4	172~174	$\delta = 6.2 \sim 7.2 \text{ ppm (m; 12H, 末端ベンゼン環及びキシレン環-H及びメチリデン } \text{C}=\text{CH-})$ $\delta = 3.8 \text{ ppm (s; 6H, メトキシ基-OCH}_3\text{)}$ $\delta = 1.9 \text{ ppm (s; 6H, 中心キシレン環-CH}_3\text{)}$ $\delta = 0.8 \sim 2.0 \text{ ppm (b; 22H, シクロヘキサン環)}$	淡黄色粉末	$\nu_{\text{C}=\text{O}} \quad 1520 \text{ cm}^{-1}$ 1620 cm^{-1}	C 85.06(85.39) H 8.82(8.61) N 0.00(0)
実施例 5	192~ 192.5	$\delta = 7.0 \sim 8.5 \text{ ppm (m; 20H, 末端ベンゼン環-H, 中心キシレン環-H及びピリジン環)}$ $\delta = 6.5 \text{ ppm (s; 2H, メチリデン } \text{C}=\text{CH-})$ $\delta = 2.0 \text{ ppm (s; 6H, 中心キシレン環-CH}_3\text{)}$	黄色粉末	$\nu_{\text{C}=\text{O}} \quad 1510 \text{ cm}^{-1}$ 1610 cm^{-1}	C 87.79(87.94) H 5.90(6.03) N 5.87(6.03)
実施例 6	177.5~ 179	$\delta = 7.0 \text{ ppm (m; 10H, 芳香環)}$ $\delta = 6.2 \text{ ppm (s; 4H, 中心キシレン環-H及びメチリデン } \text{C}=\text{CH-})$ $\delta = 1.8 \text{ ppm (s; 6H, 中心キシレン環-CH}_3\text{)}$ $\delta = 1.0 \sim 2.0 \text{ ppm (b; 22H, シクロヘキサン環)}$	白色粉末	$\nu_{\text{C}=\text{O}} \quad 1520 \text{ cm}^{-1}$ 1620 cm^{-1}	C 91.02(91.15) H 8.89(8.85) N 0.00(0)
実施例 7	166~167	$\delta = 6.5 \sim 6.9 \text{ ppm (m; 12H, 芳香環-H及びメチリデン } \text{C}=\text{CH-})$ $\delta = 2.8 \text{ ppm (m; 2H, イソプロピル基 } \text{CH-CH}_3\text{)}$ $\delta = 1.8 \text{ ppm (s; 6H, 中心キシレン環-CH}_3\text{)}$ $\delta = 1.2 \text{ ppm (d; 12H, イソプロピル基-CH}_3\text{)}$ $\delta = 1.0 \sim 2.0 \text{ ppm (b; 22H, シクロヘキサン環)}$	白色粉末	$\nu_{\text{C}=\text{O}} \quad 1520 \text{ cm}^{-1}$ 1620 cm^{-1}	C 90.15(90.26) H 9.69(9.74) N 0.00(0)

*マスマスペクトルの値はm/z=534

***マスのスペクトルの値は $m/Z=464$ である。

***マスのスペクトルの値は $m/Z=558$ である。また $i\text{-Pr}$ はイソプロピル基を示す。

実施例8 (方法B)

(1) リン化合物の製造

(1-ブromoエチル)ベンゼン25.1gと亜リン酸トリエチル24.7gを、アルゴン気流下オイルバスで、温度150℃で7時間加熱撹拌を行った。その後、過剰の亜リン酸トリエチル及び副生したブromoエチルを減圧留去して、透明溶液22.3gを得た。このものの $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は、以下の通りである。

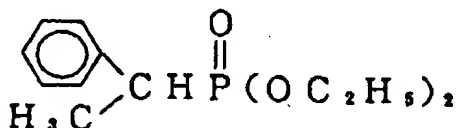
$\delta=7.2\text{ppm}$ (s:5H, ベンゼン環-H)

$\delta=3.9\text{ppm}$ (q:4H, エトキシ基-OCH₂-)

$\delta=2.9\sim3.5\text{ppm}$ (m:1H, =CH-)

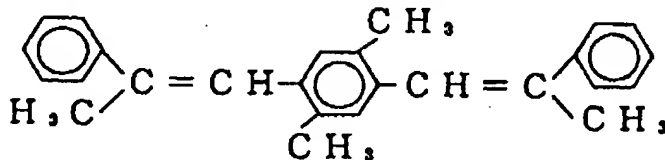
$\delta=1.0\sim2.0\text{ppm}$ (m:9H, エトキシのメチル及び-CH₃)

以上のことより、上記生成物は、下記式で表わされる含有リン化合物(ホスホネート)であることが確認された。



(2) 芳香族ジメチリデン化合物の製造

上記(1)で得られたホスホネート9.7gと2,5-キシレンジカルボキシアレヒド3.0gを、テトラヒドロフラン100mlに溶解し、これに $n\text{-ブチルリチウム}$ (濃度15



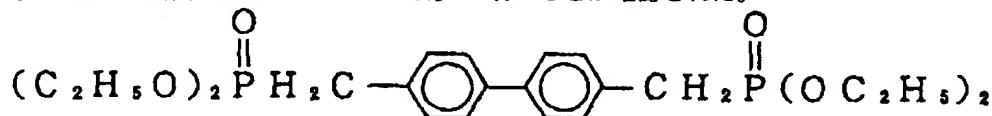
で表わされる2,5-キシレンジメチリデン誘導体であることが確認された。

実施例9

(1) アリーレン基含有リン化合物の製造

4,4'-ビス(ブromoメチル)ビフェニル9.0gと亜リン酸トリエチル11gを、アルゴン気流下オイルバスで、温度140℃で6時間加熱撹拌を行った。

その後、過剰の亜リン酸トリエチル及び副生した塩化エチルを減圧留去した。一晩放置後、白色結晶9.5g(収率80%)を得た。このものの融点は97.0~100.0℃であ



(2) 芳香族ジメチリデン化合物の製造

上記(1)で得られたホスホネート4.0gとシクロヘキシルフェニルケトン5.0gを、ジメチルスルホキシド60mlに溶解し、カリウム- $t\text{-ブトキシド}$ 2.0gを加え、アルゴン気流下、還流撹拌した後、一晩放置した。

得られた混合物の溶媒を留去した後、メタノール200m

l)を含むヘキサン溶液3.0gを加え、アルゴン気流下、室温で5時間撹拌した後、一晩放置した。

得られた混合物にメタノール100mlを加え、析出した結晶を濾過した。濾過生成物を水100mlで3回、続いてメタノール100mlで3回充分に洗浄し、白色鱗片状晶1.3gを得た(収率20%)。

このものの融点は137.0~137.8℃であった。また、こ

10 の結晶の $^1\text{H-NMR}$ 分析は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃)

$\delta=7.2\sim7.5\text{ppm}$ (m:12H, ベンゼン環-H, 中心キシレン環-H)

$\delta=6.8\text{ppm}$ (s:2H, メチリデン CH=C-)

$\delta=2.3\text{ppm}$ (s:6H, メチル基)

$\delta=2.1\text{ppm}$ (s:6H, 中心キシレン環-CH₃)

さらに元素分析結果は、組成式C₂₆H₂₆として以下の通りである。なお括弧内は理論値である。

C:92.26% (92.31%)

20 H:7.50% (7.69%)

N:0.00% (0%)

また、マスのスペクトルより、目的物の分子イオンピーク $m/Z=318$ が検出された。

以上のことより、上記生成物である白色鱗片状晶は、下記式

った。また、 $^1\text{H-NMR}$ 分析は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃)

$\delta=7.0\sim7.6\text{ppm}$ (m:8H, ビフェニレン環-H)

$\delta=4.0\text{ppm}$ (q:8H, エトキシ基メチレン-CH₂)

$\delta=3.1\text{ppm}$ (d:4H, J=20Hz (^{31}P - ^1H カップリング) P-CH₂)

$\delta=1.3\text{ppm}$ (t:12H, エトキシ基メチル-CH₃)

以上の結果から、上述の生成物は、下記式で表わされるアリーレン基含有リン化合物(ホスホネート)であることが確認された。

1)を加え、析出した結晶を濾過した。次いで、濾過生成物を水100mlで3回、続いてメタノール100mlで3回充分に洗浄し、ベンゼンにて再結晶したところ、淡黄色粉末1.0gが得られた(収率22%)。このものの融点は153~155℃であった。またこの粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は以下の通りである。

¹H-NMR (CDCl₃)

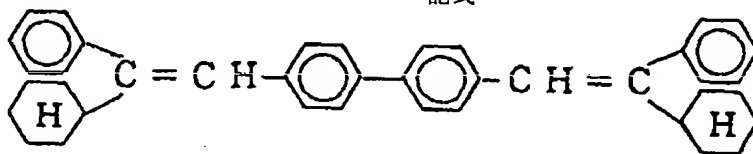
δ = 6.3~7.5ppm (b:18H, 芳香族及びメチリディン CH = C -)

δ = 1.0~2.0ppm (b:22H, シクロヘキサン環)

さらに元素分析結果は、組成式C₄₀H₄₂として以下の通りである。なお括弧内は理論値である。

C: 91.74% (91.90%)

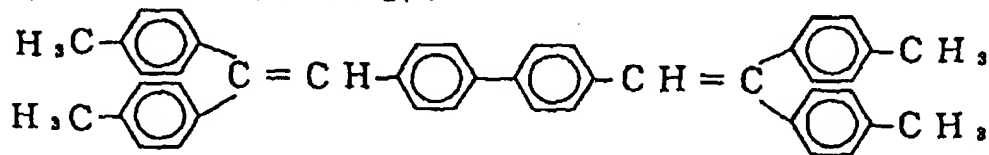
H: 8.25% (8.10%)



で表わされる4,4'-ビフェニレンジメチリディン誘導体であることが確認された。

実施例10

実施例9(2)において、シクロヘキシルフェニルケトンの代わりに4,4'-ジメチルベンゾフェノン、ジ



このものの分析結果等は、以下の通りである。

融点: 228~230℃

¹H-NMR (CDCl₃)

δ = 6.7~7.3ppm (m:26H, 芳香環-H及びメチリディン CH = C -)

δ = 2.4ppm (s:12H, p-トリルメチル基-CH₃)

性状: 淡黄色粉末

マスペクトルの分子イオンピーク: m/Z = 566 元素分析値: 組成式C₄₄H₃₈として以下の通りである。なお括弧内は理論値である。

C: 93.10% (93.24%)

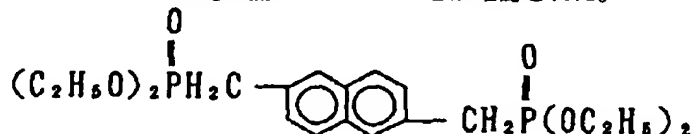
H: 7.04% (6.76%)

N: 0.00% (0%)

実施例11

(1) アリーレン基含有リン化合物の製造

2,6-ビス(プロモメチル)ナフタレン24.3gと亜リン



(2) 芳香族ジメチリディン化合物の製造

上記(1)で得られたホスホネート5.0gとシクロヘキシルフェニルケトン5.0gを、テトラヒドロフラン100mlに溶解し、カリウム-tert-ブトキシド2.5gを加え、アルゴン気流下、還流撹拌した後、一晩放置した。

得られた混合物の溶媒を留去した後、メタノール100mlを加え、析出した結晶を濾過した。次いで濾過生成物

N: 0.00% (0%)

また、赤外線(IR)吸収スペクトル(KBr錠剤法)は、以下の通りである。

ν_{C=C} 1520, 1610cm⁻¹

また、マスペクトルより、目的物の分子イオンピーク m/Z = 522 が検出された。

以上のことより、上記生成物である淡黄色粉末は、下記式

メチルスルホキシドの代わりにテトラヒドロフランをそれぞれ用いた他は、実施例9(2)と同様に操作して、以下に示す4,4'-ビフェニレンジメチリディン誘導体を得た。

酸トリエチル50gを、アルゴン気流下オイルバスで、温度120℃で7時間加熱撹拌を行った。

その後、過剰の亜リン酸トリエチル及び副生した塩化エチルを減圧留去した。一晩放置後、淡黄色結晶32.5g(収率定量的)を得た。このものの融点は144.5~146.0℃であった。また、¹H-NMR分析結果は以下の通りである。¹H-NMR (CDCl₃)

δ = 7.2~7.8ppm (m:6H, ナフチレン環-H)

δ = 4.0ppm (q:8H, エトキシ基メチレン-CH₂)δ = 3.3ppm (d:4H, J=20Hz (³¹P-¹Hカップリング) P-CH₂)δ = 1.2ppm (t:12H, エトキシ基メチレン-CH₃)

以上の結果から、上述の生成物は、下記式で表わされるアリーレン基含有リン化合物(ホスホネート)であることが確認された。

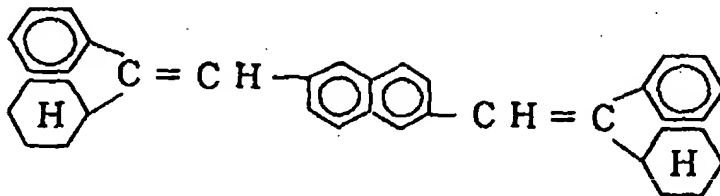
を水100mlで2回、続いてメタノール100mlで2回充分に洗浄し、ベンゼンに再結晶したところ、淡黄色粉末1.0gが得られた(収率20%)。このものの融点は215~216℃であった。またこの粉末の¹H-NMR分析結果は以下の通りである。¹H-NMR (CDCl₃)

δ = 6.2~7.2ppm (m:18H, 芳香環及びナフタレン環-H

41

及びメチリディン $\text{CH}=\text{C}-$) $\delta = 1.0 \sim 2.0 \text{ ppm}$ (b: 22H, シクロヘキサン環)さらに元素分析結果は、組成式 $\text{C}_{38}\text{H}_{40}$ として以下の通りである。なお括弧内は理論値である。

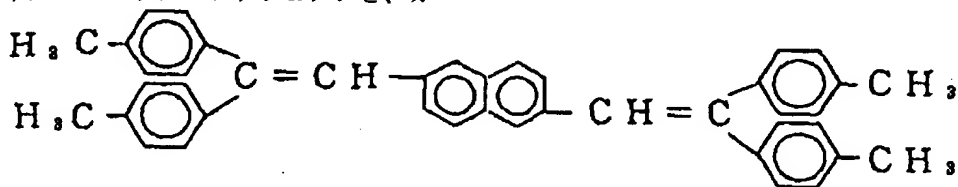
C: 91.63% (91.88%)



で表わされる2,6-ナフチレンジメチリディン誘導体であることが確認された。

実施例12

実施例11(2)において、シクロヘキシルフェニルケトンの代わりに4,4'-ジメチルベンゾフェノン、カ



このものの分析結果は以下の通りである。

融点: 269~271℃

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 6.7 \sim 7.2 \text{ ppm}$ (m: 24H, 芳香環-H 及びメチリディン $\text{CH}=\text{C}-$) $\delta = 2.4 \text{ ppm}$ (s: 12H, p-トリルメチル基- CH_3)

性状: 黄色粉末

元素分析値: 組成式 $\text{C}_{42}\text{H}_{36}$ として以下の通りである。

なお括弧内は理論値である。

C: 93.03% (93.29%)

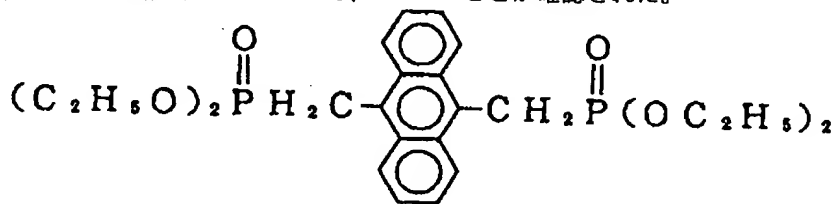
H: 6.81% (6.71%)

N: 0.00% (0%)

実施例13

(1) アリーレン基含有リン化合物の製造

9,10-ビス(クロロメチル)アントラセン10gと亜リン酸トリエチル35gを、アルゴン気流下オイルバスで、



(2) 芳香族ジメチリディン化合物の製造

上記(1)で得られたホスホネート3.0gと4,4'-ジメチルベンゾフェノン2.5gを、テトラヒドロフラン100mlに溶解し、これにn-ブチルリチウム(濃度15%)を含むヘキサン溶液5gを加え、アルゴン気流下、室温で4時間攪拌した後、一晚放置した。

H: 8.20% (8.12%)

N: 0.00% (0%)

以上のことより、上記生成物である淡黄色粉末は、下記式

リウム-ト-ブトキシドの代わりにn-ブチルリチウムをそれぞれ用いた他は、実施例11(2)と同様に操作して、以下に示す2,6-ナフチレンジメチリディン誘導体を得た。

温度130℃で6時間加熱攪拌を行った。

その後、過剰の亜リン酸トリエチル及び副生した塩化エチルを減圧留去した。一晚放置後、得られた淡緑色結晶を、ベンゼン-ヘキサンより再結晶し、淡黄色鱗片状結晶16g(収率92%)を得た。

このものの分析結果等は、以下の通りである。

融点: 160~161.5℃

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7.3 \sim 8.4 \text{ ppm}$ (m: 8H, アセトラセン環-H) $\delta = 4.1 \text{ ppm}$ (d: 4H, $J = 20 \text{ Hz}$ ($^{31}\text{P}-^1\text{H}$ カップリング) $\text{P}-\text{CH}_2$) $\delta = 3.7 \text{ ppm}$ (q: 8H, エトキシ基メチレン- CH_2) $\delta = 1.0 \text{ ppm}$ (t: 12H, エトキシ基メチル- CH_3)

以上の結果から、上述の生成物は、下記式で表わされるアリーレン基含有リン化合物(ホスホネート)であることが確認された。

得られた混合物にメタノール100mlを加え、析出した結晶を濾過した。濾過生成物を水100mlで3回、続いてメタノール100mlで3回充分に洗浄し、トルエンより再結晶し、黄橙色粉末0.7gを得た(収率19%)。

このものの分析結果等は、以下の通りである。

50 融点: 297~298℃

¹H-NMR (CDCl₃)

δ = 6.5~7.5ppm (m: 26H, 芳香環-H, アセトラセン-H
及びメチリディン CH=C-)

δ = 2.2ppm (d: 12H, p-トリルメチル基-CH₃)

元素分析値: 組成式C₄₆H₃₈として以下の通りである。な
お括弧内は理論値である。

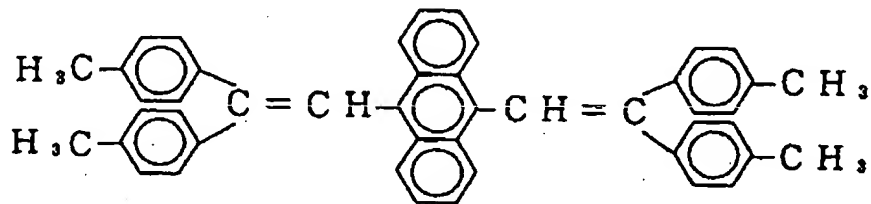
C: 93.42% (93.52%)

H: 6.53% (6.48%)

N: 0.00% (0%)

また、マスペクトルより目的物の分子イオンピーク
m/z=590が検出された。

以上のことより、上記生成物である黄橙色粉末は、下
記式



で表わされる9,10-アセトラセンジイルジメチリディン
誘導体であることが確認された。

実施例14~26

以下、対応するケトン及びホスホン酸エステルを用
い、表2に示す化合物を合成した。

2

表

実施例	芳香族ジメチリデン化合物の構造式	組成式 (分子量)	融点 (°C)	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS)	性状	赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法)	元素分析値 (%) ()内は理論値	製造方法
実施例14	化合物1	C ₁₈ H ₁₆ O (260.32)	204.0~205.0	δ -6.9~7.1ppm(m; 2H, 末端フェニル環-H) δ -6.7ppm(s; 2H, 中心キシレン環-H) δ -6.5ppm(s; 2H, メチリデン>C=CH-) δ -2.0ppm(s; 6H, 中心キシレン環-CH ₃)	黄色柱状物	$\nu_{\text{C=O}}$ 1510cm ⁻¹ 1620cm ⁻¹	C 93.38(93.46) H 6.49(6.54) N 0.00(0)	A
実施例15	化合物38	C ₁₈ H ₁₆ O (260.32)	121~127	δ -6.9~7.1ppm(m; 2H, 末端フェニル環-H) δ -6.7ppm(s; 2H, 中心キシレン環-H) δ -6.5ppm(s; 2H, メチリデン>C=CH-) δ -2.3ppm(s; 6H, 末端トリル基-CH ₃) δ -2.0ppm(s; 6H, 中心キシレン環-CH ₃)	淡黄色粉末	$\nu_{\text{C=O}}$ 1510cm ⁻¹ 1620cm ⁻¹	C 92.95(93.02) H 6.91(6.98) N 0.00(0)	A
実施例16	化合物9 ¹	C ₁₈ H ₁₆ O (260.32)	204.5~206.5	δ -6.7~7.3ppm(m; 3H, 末端フェニル環-H 中心 ビフェニル-H メチリデン>C=CH-)	淡黄色粉末	$\nu_{\text{C=O}}$ 1520cm ⁻¹ 1620cm ⁻¹	C 94.23(94.08) H 5.84(5.92) N 0.00(0)	A
実施例17	化合物12 ²	C ₁₈ H ₁₆ O (260.32)	165~169	δ -6.7~7.3ppm(m; 2H, 末端フェニル環-H 中心 ビフェニル-H メチリデン>C=CH-)	淡黄色粉末	$\nu_{\text{C=O}}$ 1520cm ⁻¹ 1620cm ⁻¹	C 93.48(93.64) H 5.41(5.36) N 0.00(0)	A
実施例18	化合物11	C ₁₈ H ₁₆ O (260.32)	219~218.5	δ -6.7~7.3ppm(m; 2H, 末端フェニル環-H 中心 ビフェニル-H メチリデン>C=CH-)	黄緑色粉末	$\nu_{\text{C=O}}$ 1520cm ⁻¹ 1620cm ⁻¹	C 83.51(83.78) H 5.89(6.07) N 0.00(0)	A
実施例19	化合物13 ²	C ₁₈ H ₁₆ O (260.32)	202.0~204.0	δ -7.0~7.4ppm(m; 2H, 末端フェニル環-H 中心 ビフェニル-H) δ -6.9ppm(s; 2H, メチリデン>C=CH-) δ -1.3ppm(s; 18H, t-ブチル基-CH ₃)	淡黄色粉末	$\nu_{\text{C=O}}$ 1520cm ⁻¹ 1610cm ⁻¹	C 93.38(92.56) H 7.18(7.44) N 0.00(0)	A

	芳香族ジメチ リジン化合物 の構造式	組成式 (分子量)	融点 (°C)	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS)	性状	赤外線吸収スベク トル (KBr錠剤法)	元素分析値 (%) ()内は理論値	製造 方法
実施例20	化合物37 ⁴⁴	C ₂₂ H ₂₄ (735.11)	233.0~236.0	$\delta=7.0\sim7.4\text{ppm}(\text{m}; 2\text{H}, \text{末端フェニル環-H 中心ビフェニレン-H})$ $\delta=6.9\text{ppm}(\text{s}; 2\text{H}, \text{メチリジン } \text{>C=CH-})$ $\delta=1.3\text{ppm}(\text{s}; 3\text{CH}, \text{t-ブチル基 } \text{CH}_3 - \text{C}-\text{CH}_3)$	淡黄色 粉末	$\nu_{\text{C}=\text{C}} \quad 1520\text{cm}^{-1}$ 1610cm^{-1}	C 91.42(91.50) H 8.45(8.50) N 0.00(0)	A
実施例21	化合物16 ⁴⁵	C ₂₂ H ₂₄ (610.80)	255~260	$\delta=7.2\sim7.8\text{ppm}(\text{m}; 3\text{H}, \text{末端フェニル及びビナフタレン-H 中心フェニレン-H})$ $\delta=7.1\text{ppm}(\text{s}; 2\text{H}, \text{メチリジン } \text{>C=CH-})$	黄緑色 粉末	$\nu_{\text{C}=\text{C}} \quad 1520\text{cm}^{-1}$ 1610cm^{-1}	C 94.21(94.39) H 5.70(5.61) N 0.00(0)	A
実施例22	化合物15 ⁴⁶	C ₂₂ H ₂₄ (652.87)	235.0~236.0	$\delta=7.2\sim7.8\text{ppm}(\text{m}; 3\text{H}, \text{末端フェニル及びビフェニレン-H 中心ビフェニレン-H})$ $\delta=7.0\text{ppm}(\text{s}; 2\text{H}, \text{メチリジン } \text{>C=CH-})$	黄緑色 粉末	$\nu_{\text{C}=\text{C}} \quad 1520\text{cm}^{-1}$ 1610cm^{-1}	C 94.41(94.22) H 5.89(5.78) N 0.00(0)	A
実施例23	化合物40 ⁴⁷	C ₂₂ H ₂₄ O ₂ (835.14)	100.0~102.0	$\delta=6.9\sim7.3\text{ppm}(\text{m}; 3\text{H}, \text{芳香環-H})$ $\delta=6.8\text{ppm}(\text{s}; 2\text{H}, \text{メチリジン } \text{>C=CH-})$ $\delta=2.3\text{ppm}(\text{s}; 6\text{H}, \text{中心ビフェニル-CH}_3)$ $\delta=1.3\text{ppm}(\text{s}; 18\text{H}, \text{t-ブチル基})$	淡黄色 粉末	$\nu_{\text{C}=\text{C}} \quad 1520\text{cm}^{-1}$ 1610cm^{-1}	C 88.87(89.17) H 7.18(7.00) N 0.00(0)	A

実施例	芳香族ジメチ リデン化合物 の構造式	組成式 (分子量)	融点 (°C)	¹ H-NMR(CDCl ₃ , TMS)	性状	赤外線吸収スペク トル (KBr錠剤法)	元素分析値 (%) ()内は理論値	製造 方法
実施例24	化合物26 ^{a3}	C ₂₂ H ₂₂ (538.73)	201.8~202.8	δ =6.9~7.3ppm(m;2H, 末端フェニル基-H 中心 ビフェニレン-H) δ =6.8ppm(s;2H, メチリデン >C=CH-) δ =2.2ppm(s;6H, 中心ビフェニレン-CH ₃)	淡黄色 粉末	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1520cm ⁻¹ 1610cm ⁻¹	C 93.31(93.64) H 6.14(6.36) N 0.00(0)	A
実施例25	化合物41 ^{a3}	C ₂₂ H ₂₂ (534.84)	224.0~225.0	δ =6.9~7.3ppm(m;2H, 末端トリル基-H 中心ビ フェニレン-H) δ =6.8ppm(s;2H, メチリデン >C=CH-) δ =2.3ppm(s;12H, 末端トリル基-CH ₃) δ =2.2ppm(s;6H, 中心ビフェニレン-CH ₃)	淡黄色 粉末	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1520cm ⁻¹ 1610cm ⁻¹	C 93.10(92.88) H 6.97(7.12) N 0.00(0)	A
実施例26	化合物42	C ₂₀ H ₁₈ Br ₂ (668.46)	226.0~250.0	δ =7.0~7.5ppm(m;2H, 末端フェニル基-H 中心 ビフェニレン-H) δ =6.8ppm(s;2H, メチリデン >C=CH-)	淡黄色 粉末	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1520cm ⁻¹ 1610cm ⁻¹	C 72.11(71.87) H 3.98(4.22) N 0.00(0)	A

*1 マススペクトルの値はm/Z=510である。

*2 マススペクトルの値はm/Z=538である。

*3 マススペクトルの値はm/Z=622である。またt-Buはターシャブチル基を示す。

*4 マススペクトルの値はm/Z=734である。またt-Buはターシャブチル基を示す。

*5 マススペクトルの値はm/Z=610である。

*6 マススペクトルの値はm/Z=662である。

*7 マススペクトルの値はm/Z=634である。

*8 マススペクトルの値はm/Z=538である。

*9 マススペクトルの値はm/Z=594である。

この透明支持基板を市販の蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定し、モリブテン製の抵抗加熱ポートにTPDAを200mg入れ、また別のモリブテン製ポートに実施例1で得られた2,5-キシレンジメチリデン誘導体である2,5-ビス（2-フェニル-2-ビフェニルビニル）キシレン（BPVX）を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDA入りの前記ポートを、215～220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりBPVXを発光層として80nm積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が184℃で蒸着速度は0.2～0.4nm/秒、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブテン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブテン製の抵抗加熱ポートにインジウムを500mg装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.03～0.08nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを1.7～2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのポートそれぞれ800℃、500℃程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。

ITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧20Vを印加すると電流が170mA/cm²程度流れ、色度座標でBluish Green発光を得た。ピーク波長は分光測定より499nmであり、発光輝度は1000cd/m²以上であった。

応用例2

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの（HOYA製）を透明支持基板とした。

この透明支持基板をUVオゾン処理装置（日本電池社製）にて2分間UVオゾン洗浄を行った。

次いで、市販の蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定し、モリブテン製の抵抗加熱ポートにTPDAを200mg入れ、また別のモリブテン製ポートに実施例2で得られた2,5-キシレンジメチリデン誘導体である2,5-ビス（2,2-ジ-*p*-トリビニル）キシレン（DTVX）を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDAの入った前記ポートを215～220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時

の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDTVXを発光層として80nm積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が215℃で、蒸着速度は0.2～0.4nm/秒、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブテン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブテン製の抵抗加熱ポートにインジウム500mgを装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.03～0.08nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを1.7～2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのポートそれぞれ800℃、500℃程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。

ITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧5Vを印加すると電流が6.3mA/cm²程度流れ、発光輝度300cd/m²、色度座標でGreen Blue発光を得た。ピーク波長は分光測定より486nmであった。この時の発光効率は2.9lm/Wであった。なお直流7V印加の時、発光輝度は1000cd/m²以上であることを確認した。

応用例3

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの（HOYA製）を透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定し、モリブテン製の抵抗加熱ポートにTPDAを200mg入れ、また別のモリブテン製ポートに実施例3で得られた2,5-キシレンジメチリデン誘導体である2,5-ビス〔2-フェニル-2（2-ナフチル）ビニル〕キシレン（NPVX）を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDAの入った前記ポートを215～220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりNPVXを発光層として80nm積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が147℃で、蒸着速度は0.2～0.4nm/秒、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブテン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブテン製の抵抗加熱ポートにインジウム500mgを装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.03~0.08nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのポートそれぞれ800℃、500℃程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。

ITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧17.5Vを印加すると電流が220mA/cm²程度流れ、色度座標でBluish Green発光を得た。ピーク波長は分光測定より502nmであり、発光輝度は1000cd/m²であった。

応用例4

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの（HOYA製）を透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定し、モリブテン製の抵抗加熱ポートにTPDAを200mg入れ、また別のモリブテン製ポートに実施例5で得られた2,5-キシレンジメチルジニ誘導体である2,5-ビス〔2-フェニル-2-(2-ピリジルビニル)キシレン（PPVX）を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDAの入った前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりPPVXを発光層として80nm積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が198℃で、蒸着速度は0.2~0.4nm/秒、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブテン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブテン製の抵抗加熱ポートにインジウム500mgを装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.03~0.08nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。

ポートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのポートそれぞれ800℃、500℃程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。

ITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金

属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧12.5Vを印加すると電流が50mA/cm²程度流れ、色度座標でGreen発光を得た。ピーク波長は分光測定より513nmであり、発光輝度は100cd/m²であった。

応用例5

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの（HOYA製）を透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定し、モリブテン製の抵抗加熱ポートにTPDAを200mg入れ、また別のモリブテン製ポートに実施例8で得られた2,5-キシレンジメチルジニ誘導体である2,5-ビス（2-フェニル-2-メチルビニル）キシレン（MePVX）を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDAの入った前記ポートを、215~220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりMePVXを発光層として80nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が152℃で蒸着速度は0.2~0.4nm/秒、基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブテン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブテン製の抵抗加熱ポートにインジウム500mgを装着した。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.03~0.08nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのポートそれぞれ800℃、500℃程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。

ITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧10Vを印加すると電流が140mA/cm²程度流れ、色度座標でPurple Blue発光を得た。ピーク波長は分光測定より438nmであり、発光輝度は20cd/m²程度であった。

応用例6

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの（HOYA製）を透明支持基板とした。この透明支持基板をUVオゾン処理装置にて2分間UVオゾン洗浄を行った。

この透明支持基板を市販の蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定し、モリブテン製の抵抗加熱ポートにTPDAを200mg入れ、また別のモリブテン製ポートに実施例9で得られた4,4'-ビフェニレンジ

メチリデン誘導体である4,4'-ビス(2-シクロヘキシル-2-フェニルビニル)ピフェニル(CPVBi)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDAの入った前記ポートを、215~220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりCPVBiを発光層として80nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が210℃で蒸着速度は0.1~0.3nm/秒、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブテン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブテン製の抵抗加熱ポートにインジウム500mgを装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.03~0.08nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのポートそれぞれ800℃、500℃程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。

ITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧7.5Vを印加すると電流が14mA/cm²程度流れ、色度座標でPurple Blue発光を得た。ピーク波長は分光測定より441nmであり、発光輝度は200cd/m²程度であった。

応用例 7

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの(HOYA製)を透明支持基板とした。この透明支持基板をUVオゾン処理装置にて2分間UVオゾン洗浄を行った。

この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定し、モリブテン製の抵抗加熱ポートにTPDAを200mg入れ、また別のモリブテン製ポートに実施例10で得られた4,4'-ビス(2,2-ジ-*p*-トリルビニル)ピフェニル(DTVBi)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDAの入った前記ポートを、215~220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDTVBiを発光層として80nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が253~271℃で蒸着速度は0.1~0.3nm/秒、基板温度は室温であっ

た。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブテン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブテン製の抵抗加熱ポートにインジウム500mgを装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.03~0.08nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのポートそれぞれ800℃、500℃程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。

ITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧15Vを印加すると電流が32mA/cm²程度流れ、色度座標でBlue発光を得た。ピーク波長は分光測定より473nmであり、最高発光輝度は1000cd/m²以上であった。

20 応用例 8

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの(HOYA製)を透明支持基板とした。この透明支持基板をUVオゾン処理装置にて2分間UVオゾン洗浄を行った。

この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定し、モリブテン製の抵抗加熱ポートにTPDAを200mg入れ、また別のモリブテン製ポートに実施例12で得られた2,6-ナフチレンジメチリデン誘導体である2,6-ビス(2,2-ジ-*p*-トリルビニル)ナフタレン(DTVN)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後、TPDAの入った前記ポートを、215~220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDTVNを発光層として80nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が276~278℃で、蒸着速度は0.1~0.3nm/秒、基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブテン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブテン製の抵抗加熱ポートにインジウム500mgを装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.03~0.08nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのポートそれぞれ800℃、500℃程度であっ

た。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。

ITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧12Vを印加すると電流が350mA/cm²程度流れ、色度座標でGreenish Blue発光を得た。ピーク波長は分光測定より486nmであり、発光輝度は20cd/m²程度であった。

応用例9

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの(HOYA製)を透明支持基板とした。この透明支持基板をUVオゾン処理装置にて2分間UVオゾン洗浄を行った。

この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定し、モリブテン製の抵抗加熱ポートにTPDAを200mg入れ、また別のモリブテン製ポートに実施例13で得られた9,10-アントラセンジールメチリデン誘導体である9,10-ビス(2,2-ジエポキシリルビニル)アントラセン(DTVA)を200mg入れて真空槽を1×10⁻⁴Paまで減圧した。

その後TPDAの入った前記ポートを、215~220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。

次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注

表

入層の上に、もう一つのポートよりDTVAを発光層として80nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が270℃で、蒸着速度は0.1~0.3nm/秒、基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブテン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブテン製の抵抗加熱ポートにインジウム500mgを装着した。その後真空槽を2×10⁻⁴Paまで減圧してから、インジウムを0.03~0.08nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム入り、マグネシウム入りのポートそれぞれ800℃、500℃程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。

ITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧10Vを印加すると電流が350mA/cm²程度流れ、色度座標でGreenish Blue発光を得た。ピーク波長は分光測定より526nmであり、発光輝度は400cd/m²以上であった。

応用例10~19

応用例9において、発光材料は変えた他は応用例9と同様に操作して、EL素子を形成した。これらのEL発光特性を表3に示す。

3

	発光層の材料	正孔注入層の材料及び膜厚(nm)	発光層膜厚(nm)	発光材料ポート温度(℃)	印加電圧(V)	電流密度(mA/cm ²)	輝度(cd/m ²)	発光色λmax(nm)	最高輝度(cd/m ²)
応用例10	化合物9	TPDA(70)	60	258	7.5	9.8	130	Blue475	1100
応用例11	化合物12	TPDA(60)	60	265~270	10	196	850	Blue474	1500
応用例12	化合物13	TPDA(60)	70	260~270	12.5	140	570	Blue472	1500
応用例13	化合物37	TPDA(60)	60	345	14	55	1900	Blue472	3000
応用例14	化合物11	TPDA(70)	70	313	7.5	18	13	Greenish Blue482	500
応用例15	化合物26	TPDA(60)	60	250	10	37.8	760	Blue 477	1500
応用例16	化合物41	TPDA(70)	60	240	7	11.5	170	Greenish Blue482	1500
応用例17	化合物40	TPDA(60)	60	330	15	35	400	Greenish Blue485	1000
応用例18	化合物15	TPDA(60)	60	330	12.5	310	940	Greenish Blue482	1000
応用例19	化合物42	TPDA(60)	60	297	15	38	270	Greenish Blue484	1000

[発明の効果]

本発明の芳香族ジメチリデン化合物は、新規な化合物であり、青紫~緑にわたる領域で輝度1000cd/m²以上の高輝度のEL発光が得られると同時に、実用レベルの輝度(50~200cd/m²)において効率的なEL発光が得られ

る。

したがって、本発明の芳香族ジメチリデン化合物は、EL素子の発光材料を始め、各種発光材料として、有効な利用が期待される。